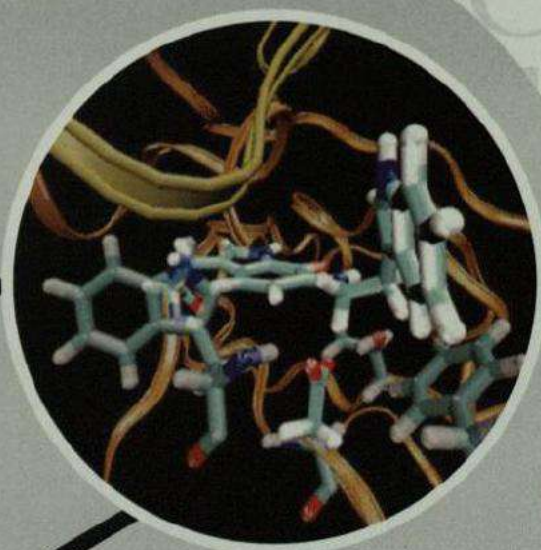
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KIẾN TRÚC HÀ NỘI
VŨ MINH ĐỨC

HÓA HỌC VI SINH VẬT HỌC NƯỚC





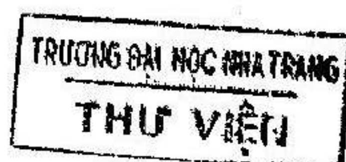


NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG



TRƯỜNG ĐẠI HỌC KIẾN TRÚC HÀ NỘI
VŨ MINH ĐỨC

HÓA HỌC VI SINH VẬT HỌC NƯỚC



NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG
HÀ NỘI - 2011

LỜI NÓI ĐẦU

Trong sự nghiệp công nghiệp hóa - hiện đại hoá đất nước phát triển sản xuất và nâng cao đời sống là vấn đề được Nhà nước quan tâm. Để thực hiện tốt vấn đề này, một trong những nhiệm vụ cần phải giải quyết đó là cung cấp nước đầy đủ với chất lượng đảm bảo và làm sạch toàn bộ nước thải đủ điều kiện xả ra nguồn tiếp nhận. Vì vậy phải xử lý nước thiên nhiên, xử lý nước thải và vệ sinh môi trường một cách tốt nhất.

*Với ý nghĩa đó cuốn sách **"Hóa học và vi sinh vật học nước"** được biên soạn nhằm cung cấp những kiến thức cơ bản về các quá trình hoá học và vi sinh vật học xảy ra trong các công trình xử lý nước thiên nhiên và xử lý nước thải. Mục đích của cuốn sách biên soạn dùng làm tài liệu giảng dạy cho sinh viên chuyên ngành Cấp thoát nước và Môi trường, tài liệu tham khảo cho cán bộ kĩ thuật làm việc trong lĩnh vực công nghệ xử lý nước và môi trường nước.*

Nội dung của cuốn sách gồm 2 phần:

***Phần I:** Hoá học nước*

Bao gồm 14 chương giới thiệu các quá trình hoá học và ứng dụng trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên và nước thải.

***Phần II:** Vi sinh vật học nước*

Bao gồm 7 chương giới thiệu các quá trình vi sinh vật học và ứng dụng trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên và nước thải.

Tác giả xin chân thành cảm ơn TS. Trịnh Xuân Lai - Hội cấp thoát nước Việt Nam, GS. TS Hoàng Văn Huệ, TS. Vũ Văn Hiểu, TS. Mai Liên Hương, TS. Trần Thanh Sơn và tập thể giảng viên Bộ môn Cấp nước, Bộ môn Thoát nước Khoa Kĩ thuật hạ tầng và Môi trường đô thị - Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội đã đọc, đóng góp ý kiến trong quá trình biên soạn cuốn sách.

Lần đầu biên soạn, cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót. Tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của độc giả.

Tác giả

Phần I

HOÁ HỌC NƯỚC

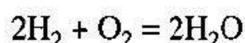
Chương 1

NƯỚC VÀ DUNG DỊCH

1.1. NƯỚC

1.1.1. Thành phần của nước

Nước là một hợp chất rất bền. Khi đun nóng nước sôi và chuyển thành hơi, hơi này không bị phân tích ngay cả ở nhiệt độ 1000°C. Khi làm lạnh hơi lại trở về thể lỏng, nếu hạ nhiệt độ của nước xuống nữa thì tạo ra nước đá và khi đá chảy ra lại cho nước lỏng. Vì vậy trong một thời gian dài người ta coi nước là một đơn chất. Năm 1784 G. Kavanđich đã điều chế được nước bằng cách đốt cháy hỗn hợp hiđrô và ôxi:



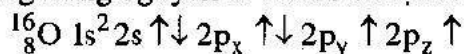
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Khi một phân tử gam ôxi tương tác với 2 phân tử gam hiđrô sẽ tạo ra 2 phân tử gam nước. Hỗn hợp ôxi và hiđrô lấy theo tỉ lệ thể tích 1:2, cháy có kèm theo hiện tượng nổ với lực lớn.

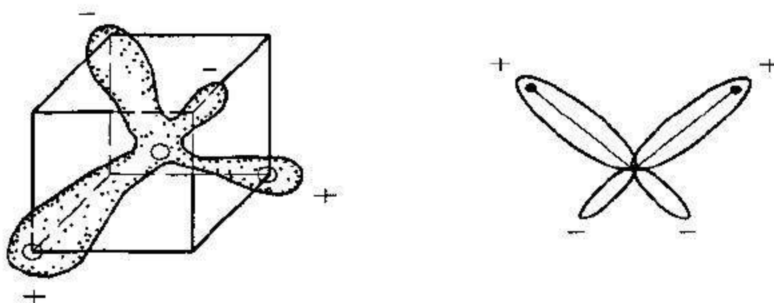
1.1.2. Cấu tạo phân tử nước

Sự liên hợp những phân tử nước xảy ra là do có sự tạo thành những liên kết hiđrô giữa các phân tử nước. Khả năng tạo ra liên kết hiđrô gây nên bởi cấu tạo, kích thước của các nguyên tử ôxi và hiđrô.

Ôxi nằm trong nhóm VI của Hệ thống tuần hoàn D.I Menđêleep, số thứ tự là 8 ở mức năng lượng ngoài cùng trong nguyên tử ôxi có 6 điện tử, 4 trong số này đã ghép đôi.



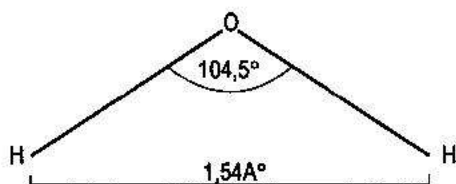
$$^{16}_{8}O\ 1s^2 2s \uparrow\downarrow 2p_x \uparrow\downarrow 2p_y \uparrow 2p_z \uparrow$$



Hình 1.1: Cấu trúc đám mây điện tử trong phân tử nước

Hai điện tử độc thân (không ghép đôi) thuộc 2 obitan nguyên tử -2p của nguyên tử ôxi tạo với 2 obitan nguyên tử -1s của 2 nguyên tử hiđrô, đây là liên kết cộng hoá trị phân cực. Liên kết cộng hoá trị có tính định hướng trong không gian và phát sinh ở những xen phủ cực đại của các đám mây điện tử. Vì các obitan nguyên tử -p định hướng trong không gian dọc theo những trục toạ độ thẳng góc với nhau nên phân tử nước có cấu tạo góc (hình 1.1).

Hạt nhân của các nguyên tử hiđrô và ôxi trong phân tử nước lập thành một tam giác cân mà đỉnh là hạt nhân nguyên tử ôxi, còn ở hai chân là hai hạt nhân hiđrô. Độ dài của mỗi liên kết O-H là 0,96A° và khoảng cách giữa các hạt nhân hiđrô là 1,54A°. Góc liên kết giữa H-O-H là 104,5° (hình 1.2).

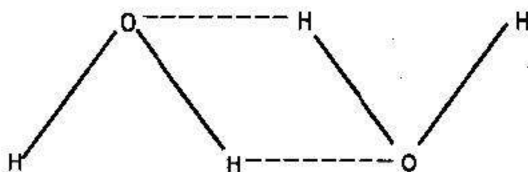


***Hình 1.2:** Cấu tạo phân tử nước*

Mật độ điện tử chuyển dịch từ hai nguyên tử hiđrô tới nguyên tử ôxi có độ âm điện lớn hơn, do đó các nguyên tử hiđrô mang điện tích dương. Hai cặp điện tử không chia của nguyên tử ôxi vẫn còn một phần chưa sử dụng. Vì vậy phân tử nước có hai cực điện tích dương và hai cực điện tích âm.

Các nguyên tử hiđrô phân cực dương có thể lọt vào vỏ điện tử của nguyên tử ôxi phân cực âm không lớn. Như vậy mỗi phân tử nước có thể tạo ra bốn liên kết hiđrô, nhờ hai cặp điện tử không liên kết (không chia) của nguyên tử ôxi và hai nguyên tử hiđrô phân cực. Vì vậy phân tử nước do sự có mặt của liên kết hiđrô không phân bố tuỳ tiện ở trạng thái lỏng và rắn mà tạo ra một cấu trúc xác định.

Vì năng lượng liên kết hiđrô khá nhỏ (8 - 40kJ/mol) so với năng lượng liên kết cộng hoá trị giữa các nguyên tử hiđrô và ôxi (457,7kJ/mol) nên khi thay đổi nhiệt độ và áp suất có thể xảy ra sự phá huỷ và sự tạo thành những liên kết hiđrô mới. Nguyên tử ôxi của mỗi phân tử nước ở trạng thái rắn tạo ra bốn liên kết, hai cộng hoá trị do sự tham gia của hai điện cực độc thân và hai liên kết hiđrô nhờ hai cặp điện tử không chia. Vì có sự liên hợp phân tử nên các phân tử nước không ở dạng đơn phân tử (H_2O) mà ở dạng đa phân tử $(H_2O)_X$ với x = 2, 3, 4... Sự thay đổi này phụ thuộc vào nhiệt độ, nhiệt độ càng cao x càng nhỏ. Ở nhiệt độ cao nước mới ở dạng đơn phân tử (H_2O) (hình 1.3).



***Hình 1.3:** Sự liên hợp phân tử nước*

1.1.3. Tính chất lý học của nước

- Nước tinh khiết không có màu (lớp mỏng), không mùi, không vị.

- Nước là hợp chất duy nhất trên hành tinh, trong những điều kiện về nhiệt độ, áp suất của khí quyển tồn tại đồng thời ở cả ba trạng thái tập hợp: rắn, lỏng, hơi.

- Khối lượng 1 m*l* nước được lấy làm đơn vị khối lượng và bằng 1 gam.

- Nước tinh khiết có các chỉ tiêu vật lý sau:

+ Độ dẫn điện riêng ở 18°C		$4,3\times10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-1}$
+ Nhiệt độ đông đặc ở áp suất 760mmHg		0,0°C
+ Nhiệt độ sôi ở áp suất 760mmHg		100,0°C
+ Hằng số điện môi:	Ở 0°C	88,3
	Ở 18°C	81

+ Độ dẫn nhiệt 0,00143 kcal/cm.s.°C

- Độ dẫn nhiệt của nước rất nhỏ so với độ dẫn nhiệt của các chất khác, do đó tỉ nhiệt của nước lớn nên nước thường dùng làm chất tải nhiệt.

- Nước có tỉ nhiệt lớn nhất so với tất cả các chất rắn và chất lỏng. Vì vậy mùa đông nước lạnh chậm, mùa hè nước nóng chậm nên nước là chất điều chỉnh tự nhiên nhiệt độ trên trái đất.

- Ngoài ra nước tinh khiết có những tính chất mà các chất tự nhiên khác không có. Những tính chất đó được gọi là tính dị thường của nước:

+ Khi tăng nhiệt độ từ 0°C đến 4°C thể tích của nước không tăng mà lại giảm. Do đó tỉ trọng lớn nhất của nước không phải ở điểm đông đặc 0°C mà ở 4°C.

+ Khi đông đặc nước nở ra chứ không bị nén lại như các chất khác nên tỉ trọng giảm.

+ Nhiệt độ đông đặc của nước giảm khi áp suất tăng và không tăng nếu để lâu.

+ Tỉ nhiệt riêng của nước rất lớn so với tỉ nhiệt riêng của các chất khác.

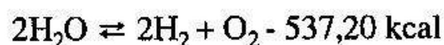
+ Nước có hằng số điện môi lớn nên nước có khả năng làm hoà tan và phân ly lớn so với các chất lỏng khác.

+ Nước có sức căng bề mặt lớn nhất trong tất cả các chất lỏng. Vì thế mà sức căng bề mặt quyết định chiều cao mà nước có thể nâng lên trong hệ thống mao dẫn.

- Nước có những tính chất dị thường trên vì phân tử nước có cấu trúc đặc biệt, nước có khả năng tạo thành những phân tử liên hợp $(H_2O)_X$.

1.1.4. Tính chất hoá học của nước

- Nước là một hợp chất rất bền trên 1000°C mới bị phân huỷ:



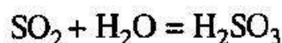
$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 - 537,20 \text{ kcal}$$

- Sự điện ly của nước rất yếu do đó nước hầu như không dẫn điện:

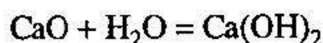


$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

- Nước có khả năng tham gia nhiều phản ứng hóa học, kết hợp được với một số oxít axít và oxít bazơ:

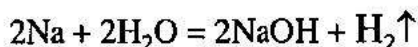


$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

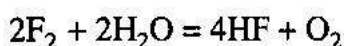


$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

- Nước phản ứng mãnh liệt với nhiều nguyên tố kim loại và phi kim:

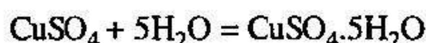


$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$



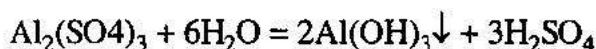
$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

- Nước kết hợp được với các chất tan trong nước tạo thành hợp chất hydrát:



$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4.5H_2O$$

- Nước tham gia phản ứng trao đổi với nhiều muối (phản ứng thuỷ phân).



$$Al_2(SO4)_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4$$

- Nước còn là chất xúc tác rất phổ biến, ví dụ như phản ứng tổng hợp HCl từ H_2 và Cl_2 phải có hơi nước làm xúc tác.

1.1.5. Nước nặng

Nước là hợp chất của hai nguyên tố hoá học hiđrô và ôxi. Cả hai nguyên tố này đều có một số đồng vị:

- Hiđrô có 3 đồng vị:

  + Prôti ^1H có khối lượng 1,007822 đ.v.C.

  + Đotêri ^2H có khối lượng 2,014100 đ.v.C.

  + Toriti ^3H có khối lượng 3,017000 đ.v.C.

- Ôxi cũng có 3 đồng vị:

  + ^{16}O có khối lượng 16 đ.v.C.

  + ^{17}O có khối lượng 17 đ.v.C.

  + ^{18}O có khối lượng 18 đ.v.C.

Nếu tính đến các đồng vị của ôxi và hiđrô kể trên thì nước có tới 36 biến thế đồng vị.

Nước mà trong thành phần có Đotêri (D) gọi là nước nặng. Ví dụ: $D_2{}^{16}O$, $D_2{}^{17}O$, $D_2{}^{18}O$. Còn nước trong thành phần có Toriti (T) gọi là nước siêu nặng. Ví dụ: $T_2{}^{16}O$, $T_2{}^{17}O$, $T_2{}^{18}O$.

Nước nặng được tạo thành khi điện phân nước thời gian dài, nước nặng rất khó bị điện phân.

Nước nặng khác với nước thường rất nhiều:

+ Nhiệt độ đông đặc: 3,8°C.

+ Nhiệt độ sôi: 101,38°C.

+ Tỉ trọng ở nhiệt độ 20°C: 1,059 kg/dm^3

+ Tỉ trọng lớn nhất khi ở 11°C.

Độ hoà tan của muối trong nước nặng thấp hơn trong nước thường. Nước nặng làm kìm hãm các quá trình sống trong cơ thể động, thực vật.

Nước siêu nặng có các hằng số gần đúng sau:

+ Nhiệt độ đông đặc: 9°C.

+ Nhiệt độ sôi: 104°C.

+ Tỉ trọng ở nhiệt độ 20°C: 1,33 kg/dm^3

1.2. DUNG DỊCH

1.2.1. Đặt vấn đề

Để giải quyết tốt việc làm sạch nước thiên nhiên và nước thải chúng ta phải làm quen với lý thuyết dung dịch. Nghiên cứu phần này giúp chúng ta hiểu được các quá trình xảy ra giữa các chất khác nhau trong nước, xác định được thực chất sự nhiễm bẩn trong các trường hợp cụ thể, đánh giá đúng các loại nước khác nhau, qua đó chọn phương pháp làm sạch nước đảm bảo các yêu cầu về kỹ thuật và kinh tế.

1.2.2. Các hệ thống phân tán

a) Định nghĩa

Một hệ gồm hai (hoặc nhiều) chất trong đó một (hoặc nhiều) chất ở dạng kích thước nhỏ phân bố vào trong chất kia thì hệ đó gọi là hệ phân tán. Chất được phân bố là chất phân tán (pha phân tán), còn chất trong đó có chất phân tán phân bố gọi là môi trường phân tán.

Tuỳ thuộc vào trạng thái tổ hợp các chất phân tán và môi trường phân tán sẽ có các hệ thống phân tán sau:

TT	Chất phân tán	Môi trường phân tán	Ví dụ
1	Khí	Khí	- Khí quyển
2	Lỏng	Khí	- Mây
3	Rắn	Khí	- Khói
4	Khí	Lỏng	- Ôxi hoà tan trong nước
5	Rắn	Lỏng	- Muối hoà tan trong nước
6	Lỏng	Lỏng	- Rượu trong nước
7	Khí	Rắn	- Hidrô trong Platin
8	Lỏng	Rắn	- Thuỷ ngân trong vàng
9	Rắn	Rắn	- Hợp kim

Như vậy có chín hệ phân tán khác nhau. Tuy nhiên quan trọng nhất đối với chuyên ngành làm sạch nước là những hệ phân tán mà môi trường phân tán là chất lỏng.

b) Phân loại

Tính chất của hệ phân tán trước hết là tính bền phụ thuộc vào kích thước của pha phân tán. Dựa vào kích thước, hệ phân tán được phân loại như sau:

- Các hạt phân tán có kích thước lớn hơn rất nhiều so với kích thước phân tử ($d > 1.10^{-4}$mm) hệ phân tán không bền, các pha phân tán có thể bị lắng xuống hoặc nổi lên. Hệ như thế được gọi là hệ phân tán thô. Nếu pha phân tán là chất rắn thì hệ phân tán thô gọi là huyền phù. Nếu pha phân tán là chất lỏng thì hệ phân tán thô được gọi là nhũ tương.

- Các hạt phân tán có kích thước phân tử ($d < 1.10^{-6}$mm) giữa pha phân tán và môi trường phân tán không có bề mặt phân chia, hệ hoàn toàn bền. Hệ phân tán đó được gọi là dung dịch thật (hoặc dung dịch phân tử) và gọi tắt là dung dịch. Đối với dung dịch chất phân tán gọi là chất tan, môi trường phân tán gọi là dung môi.

- Các hạt phân tán có kích thước nằm giữa hai loại trên (1.10^{-6}mm $< d < 1.10^{-4}$mm) thì hệ được gọi là hệ keo hoặc dung dịch keo.

- Trong thực tế các dung dịch quan trọng nhất là dung dịch lỏng, đặc biệt dung dịch có dung môi là nước.

- Đối với trường hợp chất khí hoặc chất rắn hoà tan vào chất lỏng thì chất khí, chất rắn luôn được gọi là chất tan, chất lỏng luôn được gọi là dung môi.

- Đối với trường hợp chất lỏng hòa tan vào chất lỏng thì khái niệm về dung môi phức tạp hơn. Nếu sự hoà tan của chất lỏng này vào chất lỏng kia có mức độ thì dung môi sẽ là chất lỏng nào mà khi thêm dung dịch bão hoà không làm mất tính đồng thể của dung dịch. Nếu sự hoà tan của chất lỏng này vào chất lỏng khác là vô hạn, thì dung môi sẽ là chất lỏng nào có thành phần lớn hơn. Qua đó có thể định nghĩa dung dịch như sau:

"Dung dịch là hệ một pha nhiều cấu tử mà thành phần của nó có thể biến đổi trong một giới hạn nhất định".

1.2.3. Quá trình hoà tan

a) Khái niệm

- Quá trình hoà tan là quá trình phân bố các phân tử chất tan vào dung môi đó là quá trình lý học, ngoài ra còn quá trình kết hợp giữa các phân tử chất tan và phân tử dung môi đó là quá trình hoá học.

- Quá trình lý học thường đòi hỏi tiêu tốn nhiệt lượng $q_1 (q_1 < 0)$. Còn quá trình hoá học giải phóng ra nhiệt lượng $q_2 (q_2 > 0)$, nhiệt hoà tan sẽ là tổng cộng hai nhiệt lượng trên:

$$Q = q_1 + q_2 \qquad (1\text{-}1)$$

Tuỳ trị số tuyệt đối của q_1 và q_2 mà nhiệt hoà tan Q có trị số dương ($Q > 0$) hoặc có trị số âm ($Q < 0$), có nghĩa là quá trình hoà tan sẽ phát nhiệt hoặc thu nhiệt.

b) Độ hoà tan của chất khí trong chất lỏng

- Độ hoà tan của các chất khí trong các chất lỏng thường là khác nhau. Ví dụ ở điều kiện bình thường một thể tích nước có thể hoà tan 0,02 thể tích hiđrô, 400 thể tích HCl hoặc 700 thể tích NH_3.

- Độ hoà tan của chất khí tăng khi hạ nhiệt độ và ngược lại, vì vậy khi đun sôi dung dịch sẽ làm cho các chất khí hoà tan sẽ bay hơi hết.

- Định luật Henri - Đanton nói về ảnh hưởng của áp suất đối với độ hoà tan chất khí trong chất lỏng:

"Ở nhiệt độ không đổi độ hoà tan của chất khí tỉ lệ với áp suất riêng phần của khí đó trên bề mặt dung dịch".

Biểu thức toán học của Định luật Henri - Đanton là:

$$C = K \times p \qquad (1\text{-}2)$$

trong đó:

C - khối lượng khí hoà tan (mg/*l*);

p - áp suất riêng phần của khí trên dung dịch (mmHg);

K - hệ số hoà tan.

Trị số K phụ thuộc vào bản chất của các chất khí và môi trường hoà tan, vì vậy đối với môi trường chất khí và mỗi dung môi nhất định có trị số K nhất định.

c) Độ hoà tan lẫn nhau của các chất lỏng

Độ hoà tan lẫn nhau của các chất lỏng rất khác nhau, tuỳ thuộc vào lực tương tác giữa các tiểu phân của chúng, sẽ có 3 trường hợp xảy ra:

- Hoà tan vô hạn như: rượu và nước có thể hoà tan lẫn nhau với bất cứ tỉ lệ nào.
- Hoà tan có hạn như: Anilin và nước, Phenol và nước.
- Không hoà tan vào nhau như: Benzen và nước; Thuỷ ngân và nước.

Phổ biến hơn cả là các chất lỏng hoà tan có hạn, vì vậy chỉ xét trường hợp này. Tính tan tương hỗ hạn chế của hai chất lỏng dẫn đến hiện tượng phân lớp như trộn lẫn chúng với nhau. Chẳng hạn khi hoà tan Anilin vào nước sẽ thu được hai lớp chất lỏng (2 pha lỏng) trong đó lớp trên là dung dịch bão hoà của nước hoà tan trong Anilin, còn lớp dưới là dung dịch bão hoà của Anilin hoà tan trong nước. Vì quá trình hoà tan tương hỗ hạn chế này kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nên khi nhiệt độ tăng độ tan tương hỗ sẽ tăng, điều này làm cho thành phần của hai lớp chất lỏng trên lại gần nhau và ở nhiệt độ nhất định nào sẽ trở thành đồng nhất với nhau, nghĩa là từ hai pha trở thành một pha. Như vậy sự phân lớp chỉ xảy ra trong khoảng nhiệt độ và thành phần nhất định đối với mỗi hệ hai chất lỏng. Ngoài ra khoảng đó chúng hoà tan hoàn toàn vào nhau. Nhiệt độ tương ứng tại điểm hoà tan hoàn toàn với nhau được gọi nhiệt độ hoà tan tới hạn. Sở dĩ có sự hoà tan có hạn vì quá trình hoà tan là quá trình thuận nghịch. Áp suất hầu như không ảnh hưởng

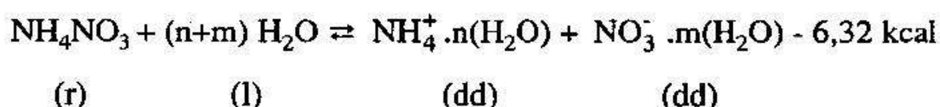
đến độ tan tương hỗ của hai chất lỏng, nói chung quá trình hoà tan của chúng không kèm theo sự thay đổi thể tích đáng kể ở những áp suất thông thường.

- Dựa vào độ hoà tan có hạn của hai chất lỏng, trong công nghệ làm sạch nước thải người ta đã sử dụng phương pháp: loại chất bẩn ra khỏi nước nhờ một chất lỏng khác có khả năng hoà tan chất bẩn đó tốt hơn nước nhưng không hoà lẫn với nước. Phương pháp này gọi là phương pháp trích ly.

d) Độ hoà tan của chất rắn trong chất lỏng

Độ hoà tan của chất rắn trong chất lỏng dao động trong một giới hạn rộng và không chịu ảnh hưởng của áp suất. Đa số trường hợp khi nhiệt độ tăng thì độ hoà tan cũng tăng nhưng cũng có một số trường hợp ngược lại.

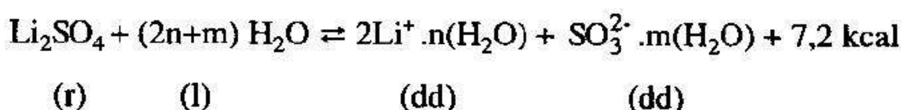
- Nếu quá trình hoà tan là thu nhiệt. Ví dụ:



$$\underset{(r)}{NH_4NO_3} + \underset{(l)}{(n+m)\ H_2O} \rightleftarrows \underset{(dd)}{NH_4^+.n(H_2O)} + \underset{(dd)}{NO_3^-.m(H_2O)} - 6,32\ kcal$$

Trường hợp này khi nhiệt độ tăng độ tan tăng xảy ra với đại đa số chất rắn.

- Nếu quá trình hoà tan là toả nhiệt. Ví dụ:



$$\underset{(r)}{Li_2SO_4} + \underset{(l)}{(2n+m)\ H_2O} \rightleftarrows \underset{(dd)}{2Li^+.n(H_2O)} + \underset{(dd)}{SO_3^{2-}.m(H_2O)} + 7,2\ kcal$$

Trường hợp này khi nhiệt độ tăng độ tan giảm xảy ra với một số chất rắn.

Độ hoà tan chất rắn trong chất lỏng phụ thuộc vào nhiệt độ.

1.2.4. Cách biểu diễn nồng độ dung dịch

a) Định nghĩa

Nồng độ dung dịch là độ chứa chất tan trong đơn vị thể tích hay khối lượng dung dịch hoặc nồng độ là đại lượng đặc trưng thành phần định lượng của một dung dịch. Lượng tương đối của chất tan trong dung dịch càng lớn thì nồng độ có trị số càng lớn và ngược lại. Có nhiều cách biểu thị thành phần định lượng của dung dịch.

b) Cách biểu diễn nồng độ

- Nồng độ phần trăm được xác định bằng số gam chất tan trong 100 gam dung dịch. Ký hiệu %. Ví dụ: Dung dịch H_2SO_4 10% có nghĩa là cứ trong 100 gam dung dịch có 10 gam H_2SO_4.

- Nồng độ phân tử (hay nồng độ mol) được xác định bằng số phân tử gam (số mol) chất tan trong 1 lít dung dịch. Ký hiệu là M hoặc mol/l.

Ví dụ: Dung dịch NaOH 0,1M có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch có 0,1 phân tử gam NaOH.

Nồng độ đương lượng hay còn gọi là độ nguyên chuẩn được xác định bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch. Ký hiệu N.

Ví dụ: Dung dịch H_2SO_4 0,2N có nghĩa là cứ trong 1 lít dung dịch có 0,2 đương lượng gam H_2SO_4.

1.2.5. Tính chất của dung dịch loãng

a) Đặt vấn đề

Do kết quả tương tác xảy ra giữa các phân tử chất tan, dung môi và sản phẩm, cũng như do sự giảm nồng độ phân tử tự do của dung môi trong quá trình tạo thành dung dịch mà tính chất của chất tan, dung môi thay đổi và khác với tính chất của dung dịch thu được. Điều này được chứng minh rõ ràng bởi các hiệu ứng nhiệt, thể tích, màu sắc.

Khi tăng nồng độ chất tan, ảnh hưởng của các yếu tố nói trên tăng lên mạnh, làm cho các tính chất của dung dịch trở thành phức tạp hơn. Việc nghiên cứu các tính chất của những dung dịch như thế rất khó khăn, cho đến nay vẫn chưa có được lý thuyết định lượng đối với những dung dịch có nồng độ cao.

Ngược lại khi giảm nồng độ chất tan, đặc biệt ở những nồng độ rất loãng, các ảnh hưởng của những yếu tố nói trên có thể bỏ qua, do đó dung dịch trở thành gần với lý tưởng. Trong trường hợp này tính chất của dung môi hầu như không thay đổi, còn các tính chất của dung dịch thì có một số thay đổi phụ thuộc vào bản chất chất tan. Việc nghiên cứu trường hợp này đơn giản hơn và xây dựng được lý thuyết định lượng hoàn chỉnh đối với những dung dịch lỏng và loãng phân tử.

b) Áp suất thẩm thấu

Sự giảm lượng các phân tử tự do của dung môi trong dung dịch là nguyên nhân của hiện tượng thẩm thấu.

Hiện tượng thẩm thấu xảy ra khi ngăn hai dung dịch có nồng độ khác nhau bằng một màng bán thấm. Màng bán thấm này chỉ cho đi qua những phân tử của dung môi, còn không cho đi qua những phân tử của chất tan. Các phân tử tự do của dung môi trong dung dịch có nồng độ nhỏ sẽ khuếch tán vào dung dịch có nồng độ lớn làm cho nồng độ hai dung dịch cân bằng.

Vậy *"Hiện tượng khuếch tán một chiều của các phân tử dung môi qua màng bán thấm được gọi là sự thẩm thấu"*.

Sự thẩm thấu được đặc trưng bằng áp suất thẩm thấu: *"Áp suất thẩm thấu của dung dịch bằng áp suất bên ngoài tác dụng lên dung dịch để cho hiện tượng thẩm thấu không xảy ra"*

Dựa vào kết quả đo áp suất thẩm thấu các dung dịch loãng, nhà vật lý Hà Lan VanHof đã kết luận:

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch không phụ thuộc vào bản chất chất tan và dung môi mà chỉ phụ thuộc vào số lượng phân tử chất tan.

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch tỉ lệ với nồng độ chất tan và nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch.

Kết luận đó được biểu diễn bằng biểu thức:

$$P = R.C.T \text{ (át)} \quad (1\text{-}3)$$

trong đó:

P - áp suất thẩm thấu (át);

C - nồng độ phân tử gam chất tan (mol/l);

T - nhiệt độ tuyệt đối (^{0}K);

R - hằng số khí lý tưởng R = 0,082 (l.at.K^{-1}).

VanHof nhận thấy rằng khi thay đổi nồng độ C bằng số phân tử gam chất tan trong một đơn vị thể tích:

$$C = \frac{n}{V} \quad (1\text{-}4)$$

trong đó:

n - số phân tử gam chất tan;

V - thể tích chất tan.

Biểu thức (1-3) có dạng tương tự như phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$P.V = n.R.T \quad (1\text{-}5)$$

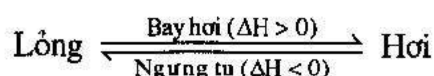
Từ đó VanHof phát biểu định luật:

"*Áp suất thẩm thấu của dung dịch có độ lớn bằng áp suất gây bởi chất tan nếu như ở cùng nhiệt độ đó mà nó ở trạng thái khí và chiếm thể tích bằng thể tích dung dịch*"

Việc nghiên cứu hiện tượng thẩm thấu về áp suất thẩm thấu có ý nghĩa thực tiễn to lớn do chúng có vai trò quan trọng trong đời sống thực, động vật. Sự thẩm thấu được ứng dụng trong quá trình làm sạch nước bằng sự điện phân có màng ion. Ví dụ như quá trình làm ngọt nước.

c) Áp suất hơi

Quá trình bay hơi tự nhiên (thu nhiệt) của bất kỳ chất lỏng nào cũng là quá trình thuận nghịch vì đồng thời với nó bao giờ cũng xảy ra quá trình ngưng tụ hơi (toả nhiệt). Khi tốc độ bay hơi bằng tốc độ ngưng tụ, cân bằng động được thiết lập:



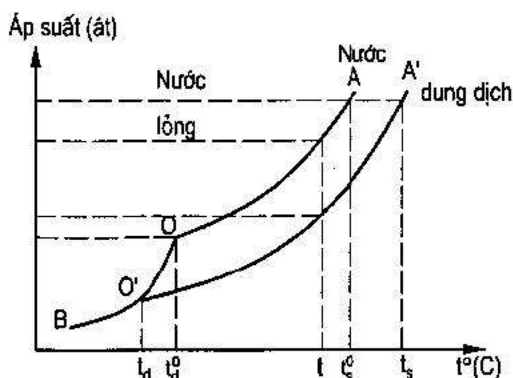
Hơi tạo thành trên bề mặt chất lỏng gây ra áp suất hơi và khi quá trình thuận nghịch trên đạt trạng thái cân bằng, thì áp suất hơi được gọi là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng hay dung môi nguyên chất và là đại lượng đặc trưng cho sự bay hơi của chất lỏng.

Do đó tất cả các chất lỏng đều ở trạng thái cân bằng hơi của nó, nghĩa là trong một đơn vị thời gian bao nhiêu phần tử thoát ra khỏi dung dịch thì cũng bấy nhiêu phần tử đi vào dung dịch.

Áp suất hơi bão hoà là đại lượng không đổi tại nhiệt độ nhất định và tăng theo nhiệt độ. Điều này có thể thấy được dựa trên khảo sát giản đồ trạng thái của nước (hình 1.4).

Đường cong OA biểu diễn cân bằng hai pha nước và hơi nước, đường cong này cho biết tương ứng với mỗi nhiệt độ áp suất hơi bão hoà phải có giá trị xác định.

Tại nhiệt độ nhất định khi thêm một chất tan không bay hơi thì áp suất hơi bão hoà của nước sẽ giảm. Nguyên nhân là khi thêm chất tan nồng độ dung môi giảm đi.



Hình 1.4: Giản đồ trạng thái của nước

Ở trạng thái nguyên chất nồng độ phần mol của dung môi $N_0 = 1$, nhưng ở trạng thái dung dịch nồng độ phần mol của nó $N_0 < 1$. Điều này làm cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ hơi nói trên dịch chuyển về phía trái để bù lại sự giảm nồng độ dung môi, do đó lượng hơi nước trên bề mặt dung dịch giảm, nghĩa là áp suất hơi bão hoà của dung dịch giảm. Do vậy trên giản đồ trạng thái của nước khi biểu diễn sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà của dung dịch vào nhiệt độ ở nồng độ dung dịch nhất định sẽ thu được đường cong O'A' ở phía bên phải đường OA.

Vậy "*Ở cùng nhiệt độ áp suất hơi bão hoà của dung dịch (P_1) luôn nhỏ hơn áp suất hơi bão hoà của dung môi nguyên chất (P_0)*".

Rõ ràng sự giảm áp suất hơi bão hoà của dung dịch càng lớn khi nồng độ chất tan càng cao, nghĩa là áp suất hơi của dung dịch phải tỉ lệ với nồng độ của dung môi (N_1).

$$P_1 = K.N_1 \qquad (1\text{-}6)$$

trong đó: K - hệ số tỉ lệ, khi dung dịch có nồng độ loãng sẽ có $N_1 \rightarrow 1$, $P_1 \rightarrow P_0$.

Từ (1-6) có:
$$K = \frac{P_1}{N_1} = P_0 \qquad (1\text{-}7)$$

Do đó:
$$P_1 = P_0 . N_1 \qquad (1\text{-}8)$$

Nếu gọi nồng độ của chất tan trong dung dịch là N_2 thì:

$$N_1 = 1 - N_2 \qquad (1\text{-}9)$$

Do đó:
$$P_1 = P_0 . (1 - N_2) \qquad (1\text{-}10)$$

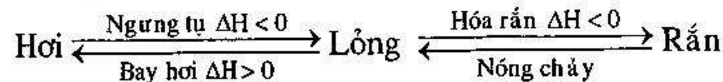
và: $$N_2 = \frac{P_0 - P_1}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} \quad (1\text{-}11)$$

Hoặc: $$\Delta P = P_0 . N_2 \quad (1\text{-}12)$$

Biểu thức (1-12) chính là định luật Raoult: *"Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hoà của dung dịch bằng phần mol chất tan trong dung dịch"*.

d) Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc là những đại lượng đặc trưng cho sự cân bằng bay hơi và hoá rắn của chất lỏng nguyên chất.



Theo quy tắc pha những quá trình chuyển pha này đều có số bậc tự do là một, do đó nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của chất lỏng nguyên chất là hằng số ứng với một áp suất nhất định. Vậy:

- Nhiệt độ sôi của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hoà của nó bằng áp suất bên ngoài.

- Nhiệt độ đông đặc của chất lỏng là nhiệt độ ở đó áp suất hơi bão hoà của pha lỏng bằng áp suất hơi trên bề mặt pha rắn.

Chẳng hạn đối với nước nguyên chất, nhiệt độ sôi là 100°C ứng với áp suất bên ngoài là 1 at. Còn nhiệt độ đông đặc là 0°C ứng với áp suất hơi bão hoà của nước đá (pha rắn) và nước (pha lỏng) là 0,006 at.

Thực tế cho thấy nhiệt độ sôi của dung dịch luôn cao hơn dung môi nguyên chất và ngược lại nhiệt độ đông đặc của dung môi luôn thấp hơn dung môi nguyên chất.

Điều này thấy rõ trên giản đồ, các đường cong OA và O'A' (hình 1.4) ở áp suất bên ngoài bằng 1 at nhiệt độ sôi của dung dịch nước cao hơn 100°C, còn nhiệt độ đông đặc nhỏ hơn 0°C. Độ tăng nhiệt độ sôi ΔT_s và độ hạ nhiệt độ đông đặc $\Delta T_đ$ so với dung môi nguyên chất tuân theo định luật Raoult:

"Độ tăng nhiệt độ sôi và độ hạ nhiệt độ đông đặc của dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ chất tan trong dung dịch".

Biểu thức toán học của định luật Raoult:

$$\Delta T_s = K_s . C_m \quad (1\text{-}13)$$

$$\Delta T_đ = K_đ . C_m \quad (1\text{-}14)$$

trong đó:

C_m - nồng độ phân tử gam của dung dịch;

K_s, $K_đ$ - hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của dung môi, giá trị của nó phụ thuộc vào bản chất dung môi.

Chương 2

ĐỘNG HOÁ HỌC VÀ CÂN BẰNG HOÁ HỌC

2.1. KHÁI NIỆM VỀ ĐỘNG HOÁ HỌC

Động hoá học là lý thuyết về vận tốc các phản ứng hoá học và sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào các yếu tố khác nhau.

Trong thực tế khi sử dụng bất cứ một phản ứng hoá học nào, chúng ta cũng cần phải biết phản ứng ấy tiến hành với vận tốc nào. Trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên và nước thải: công suất thiết bị, kích thước công trình đơn vị, lượng sản phẩm được tạo ra đều phụ thuộc vào vận tốc phản ứng.

Vận tốc của các phản ứng hoá học rất khác nhau. Có những phản ứng tiến hành rất nhanh như khi tôi vôi làm chất kiềm hoá. Nhưng cũng có những phản ứng tiến hành rất chậm kéo dài hàng ngày như các phản ứng giữa các chất hữu cơ trong quá trình xử lý nước thải.

Vậy "*Vận tốc phản ứng hoá học được xác định bằng độ biến thiên nồng độ các chất phản ứng trong đơn vị thời gian*".

Vận tốc phản ứng hoá học phụ thuộc vào tính chất của các chất tham gia phản ứng và điều kiện mà phản ứng tiến hành.

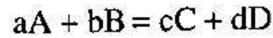
2.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN VẬN TỐC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

2.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Muốn cho các phản ứng xảy ra các phân tử của các chất phản ứng phải va chạm vào nhau. Số va chạm các phân tử trong đơn vị thời gian càng lớn phản ứng xảy ra càng nhanh. Do đó phản ứng tỉ lệ với số lần va chạm. Mặt khác muốn có số lần va chạm lớn thì số phần tử phải nhiều nghĩa là nồng độ các chất tham gia phản ứng phải lớn. Như vậy vận tốc phản ứng tỉ lệ với nồng độ các chất tham gia phản ứng. Sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ được thể hiện trong định luật tác dụng khối lượng do Gunbec đưa ra:

"*Ở nhiệt độ không đổi vận tốc phản ứng tỉ lệ với tích số các nồng độ các chất tham gia phản ứng với số mũ bằng hệ số tỉ lượng của chúng trong phương trình phản ứng*".

Ví dụ: Nếu 2 chất A và B tác dụng với nhau theo phương trình:



$$aA + bB = cC + dD$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, vận tốc phản ứng được xác định:

$$v = k.C_A^a.C_B^b \qquad (2\text{-}1)$$

trong đó:

v - vận tốc phản ứng ở thời điểm xác định;

C_A, C_B - nồng độ các chất tham gia phản ứng;

a, b - hệ số tỉ lượng của các chất;

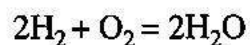
K - hệ số tỉ lệ thay đổi theo từng phản ứng.

2.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ thì vận tốc chuyển động của các phân tử tăng do đó sự va chạm giữa chúng tăng lên rõ rệt. Đó chính là nguyên nhân thứ nhất làm tăng vận tốc phản ứng khi nhiệt độ tăng. Nguyên nhân thứ hai của sự tăng vận tốc phản ứng là ở nhiệt độ cao các phân tử trở nên hoạt động hơn, làm tăng số lượng va chạm có hiệu quả.

Như vậy nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến vận tốc phản ứng, nói chung đa số trường hợp vận tốc phản ứng tăng theo nhiệt độ.

Để rút ngắn thời gian phản ứng thường đun nóng hệ, ví dụ như phản ứng:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Khi nhiệt độ ở 300°C vận tốc phản ứng rất nhỏ, nhưng ở nhiệt độ 700°C vận tốc phản ứng rất lớn làm cho phản ứng xảy ra tức thời gây nổ.

Thực nghiệm cho thấy "*Khi nhiệt độ tăng lên 10°C thì vận tốc tăng lên từ 2 đến 4 lần*"

Số lần tăng này được gọi là hệ số nhiệt độ của phản ứng, biểu thức toán học của sự phụ thuộc vận tốc phản ứng vào nhiệt độ là:

$$V_{t_2} = V_{t_1}.\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \qquad (2\text{-}2)$$

trong đó:

V_{t_1} - vận tốc ban đầu của phản ứng ở nhiệt độ t_1;

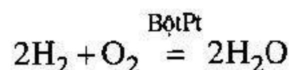
V_{t_2} - vận tốc ban đầu của phản ứng ở nhiệt độ t_2;

γ - hệ số nhiệt độ của phản ứng.

2.2.3. Ảnh hưởng của xúc tác

Chất xúc tác là chất khi có mặt trong phản ứng làm biến đổi vận tốc phản ứng (tăng hoặc giảm), sau khi kết thúc phản ứng nó vẫn không bị thay đổi về lượng cũng như thành phần và tính chất hoá học.

Ví dụ: Phản ứng tổng hợp H_2O từ H_2 và O_2 ở điều kiện nhiệt độ bình thường hầu như không xảy ra, nhưng khi đưa vào hỗn hợp phản ứng một lượng nhỏ bột Platin phản ứng xảy ra rất nhanh:

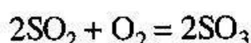


$$2H_2 + O_2 \overset{\text{Bột Pt}}{=} 2H_2O$$

Như vậy bột Pt là chất xúc tác.

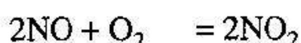
Để nghiên cứu cơ chế sự xúc tác, người ta đã phân làm hai loại xúc tác: xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.

- Chất xúc tác hợp với các chất phản ứng thành một pha được gọi là xúc tác đồng thể. Ví dụ phản ứng ôxi hoá khí SO_2 thành khí SO_3 bằng khí O_2 với chất xúc tác là khí NO ta có:

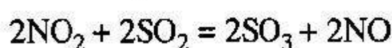


$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Khi có chất xúc tác NO phản ứng xảy ra:



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$



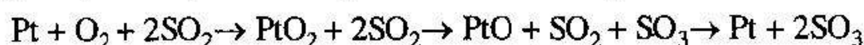
$$2NO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + 2NO$$



$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 2NO$$

Cơ chế phản ứng xúc tác đồng thể được giải thích bằng sự tạo thành hợp chất trung gian giữa chất phản ứng với chất xúc tác, chất này không bền dễ dàng tác dụng với chất phản ứng còn lại.

- Chất xúc tác và các chất phản ứng thuộc các pha khác nhau được gọi là xúc tác dị thể. Ví dụ cũng với phản ứng trên nhưng chất xúc tác là Pt, phản ứng xảy ra:



$$Pt + O_2 + 2SO_2 \rightarrow PtO_2 + 2SO_2 \rightarrow PtO + SO_2 + SO_3 \rightarrow Pt + 2SO_3$$

Cơ chế phản ứng xúc tác dị thể phức tạp hơn và còn nhiều vấn đề giải thích có nhiều thuyết khác nhau. Tuy nhiên tổng quát có thể giải thích bằng việc phản ứng hoá học xảy ra khi phân tử các chất phản ứng hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Do sự hấp phụ nồng độ các chất phản ứng trên bề mặt chất xúc tác tăng lên đáng kể, dẫn đến tăng số va chạm giữa các phân tử, do đó vận tốc phản ứng tăng, ngoài ra sự hấp phụ đó còn làm tăng hoạt tính của chúng bởi vì chất xúc tác làm yếu liên kết giữa các nguyên tử của các phân tử tham gia phản ứng làm cho phản ứng xảy ra nhanh hơn.

Chất xúc tác có những đặc điểm sau:

- Lượng chất xúc tác sử dụng nhỏ hơn lượng chất phản ứng rất nhiều.

- Chất xúc tác không thay đổi về lượng cũng như về thành phần và tính chất hoá học sau phản ứng.

- Mỗi chất xúc tác thường chỉ có tác dụng đối với một số phản ứng nhất định.

- Nước là chất xúc tác vạn năng. Ví dụ nếu không có nước thì clo không tác dụng với kim loại, axít Flohydric không ăn mòn thuỷ tinh.

2.3. PHẢN ỨNG MỘT CHIỀU VÀ PHẢN ỨNG THUẬN NGHỊCH

2.3.1. Khái niệm

- Phản ứng một chiều là phản ứng tiến hành cho đến lúc một hoặc tất cả các chất ban đầu tham gia phản ứng đã tác dụng hết.

Ví dụ: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Trong phương trình của phản ứng một chiều, hai vế của phương trình được nối với nhau bằng dấu (=).

- Phản ứng thuận nghịch là phản ứng tiến hành đồng thời theo hai chiều ngược nhau:

Ví dụ: $H_2 + I_2 \leftrightarrows 2HI$

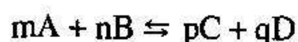
Hai vế của phương trình phản ứng thuận nghịch được nối liền với nhau bằng dấu ($\leftrightarrows$). Phản ứng theo chiều từ trái sang phải gọi là phản ứng thuận, còn phản ứng theo chiều từ phải sang trái gọi là phản ứng nghịch. Thực tế đa số phản ứng ở dạng này.

Trong phản ứng thuận nghịch có sự tác dụng của các chất tạo thành cho lại các chất ban đầu, nên không bao giờ hết được các chất ban đầu, vì thế phản ứng thuận nghịch còn được gọi là phản ứng không hoàn toàn, còn phản ứng một chiều được gọi là phản ứng hoàn toàn.

2.3.2. Định luật tác dụng khối lượng

Phản ứng thuận nghịch gồm hai phản ứng tiến hành đồng thời ngược nhau, nên vận tốc của phản ứng thuận nghịch được xác định bằng hiệu số vận tốc của phản ứng thuận và của phản ứng nghịch, tại thời điểm khảo sát.

Ví dụ phản ứng tổng quát:



$$mA + nB \leftrightarrows pC + qD$$

Nếu gọi:

+ C_A, C_B, C_C, C_D: nồng độ các chất trong phản ứng;

+ K_1, K_2 : hằng số vận tốc của phản ứng thuận và của phản ứng nghịch;

+ v_1, v_2 : vận tốc của phản ứng thuận và của phản ứng nghịch.

Vận tốc của phản ứng thuận nghịch sẽ là:

$$v = v_1 - v_2 = K_1.C_A^m.C_B^n - K_2.C_C^p.C_D^q$$

Trong quá trình phản ứng nồng độ các chất A, B ngày càng giảm, còn nồng độ các chất C, D ngày càng tăng. Do đó v_1 ngày càng giảm, v_2 ngày càng tăng đến một lúc nào đó vận tốc phản ứng thuận bằng vận tốc phản ứng nghịch:

$$v_1 = v_2 \rightarrow v = v_1 - v_2 = 0$$

Tại thời điểm này phản ứng đạt đến trạng thái cân bằng. Tất cả các phản ứng thuận nghịch đều diễn ra không đến cùng mà chỉ diễn ra cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng hoá học hay nói cách khác chỉ diễn ra khi nồng độ các chất ngừng biến đổi.

Khi : $$v = v_1 - v_2 = 0$$

$$K_1.C_A^m.C_B^n - K_2.C_C^p.C_D^q = 0$$

$$K_1.C_A^m.C_B^n - K_2.C_C^p.C_D^q$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^p \times C_D^q}{C_A^m \times C_B^n}$$

Vì K_1, K_2 là những hằng số nên: $K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^p \times C_D^q}{C_A^m \times C_B^n}$ (2-3)

K- được gọi là hằng số cân bằng.

Đây là biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho hệ thống cân bằng, còn gọi là phương trình hằng số cân bằng. Định luật được phát biểu:

"*Đối với phản ứng thuận nghịch ở trạng thái cân bằng hoá học và nhiệt độ không đổi, tỉ số giữa tích số nồng độ các chất tạo thành và tích số nồng độ các chất ban đầu với mỗi nồng độ được luỹ thừa với số mũ bằng hệ số tỉ lượng của chúng là một hằng số*"

Hằng số cân bằng không phụ thuộc vào nồng độ mà chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất tham gia phản ứng và vào nhiệt độ. Ở mỗi nhiệt độ nhất định hằng số cân bằng của mỗi phản ứng là một đại lượng không đổi.

2.3.3. Sự chuyển dịch cân bằng

Trạng thái cân bằng hoá học sẽ không thay đổi nếu các điều kiện bên ngoài vẫn giữ nguyên.

Các điều kiện bên ngoài quyết định trạng thái cân bằng của hệ là: áp suất, nhiệt độ và nồng độ. Khi thay đổi một trong các điều kiện bên ngoài này thì trạng thái cân bằng hoá học sẽ bị thay đổi do vận tốc của các phản ứng thuận và nghịch dưới tác dụng của sự thay đổi đó sẽ biến đổi khác nhau. Tuy nhiên sau một thời gian hệ cũng sẽ đạt đến trạng thái cân bằng mới tương ứng với những điều kiện mới. Sự thay đổi trạng thái cân bằng khi thay đổi điều kiện bên ngoài được gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

Sự chuyển dịch cân bằng phụ thuộc vào việc thay đổi điều kiện bên ngoài được xác định bằng một nguyên tắc gọi là "*Nguyên lý chuyển dịch cân bằng*" hay còn gọi là "*Nguyên lý Lơsatơliê*" .

Nguyên lý được phát biểu "*Khi một hệ thống đang ở trạng thái cân bằng, nếu ta thay đổi nhiệt độ, hoặc thay đổi áp suất của hệ thì cân bằng sẽ bị chuyển dịch theo chiều nào có tác dụng chống lại sự thay đổi đó*".

Đối với hệ cân bằng nếu tăng (hay giảm) nồng độ của một chất thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía làm giảm (hay tăng) nồng độ chất đó.

Đối với hệ cân bằng nếu tăng nhiệt độ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía thu nhiệt. Khi giảm nhiệt độ thì cân bằng sẽ chuyển dịch về phía toả nhiệt.

Đối với hệ cân bằng của các chất khí khi tăng áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm áp suất (phía tạo ít phân tử khí hơn). Khi giảm áp suất của hệ thì cân bằng chuyển dịch về phía làm tăng áp suất (phía tạo nhiều phân tử khí hơn).

Trong quá trình làm sạch nước thiên nhiên và nước thải bằng phương pháp hoá học áp dụng nguyên lý Lơsatơliê để loại bỏ các chất bẩn bằng cách thay đổi nồng độ trong hệ cân bằng. Cụ thể:

- Bằng lượng dư của một chất có thể đẩy ra khỏi dung dịch chất kia, nếu chúng tác dụng thuận nghịch lẫn nhau.

- Tách các sản phẩm của phản ứng ra từ phản ứng thuận nghịch thành không thuận nghịch.

2.4. THUYẾT ĐIỆN LY - DUNG DỊCH ĐIỆN LY

2.4.1. Thuyết điện ly

Khi nghiên cứu tính chất của axít, bazơ, muối, thực nghiệm cho thấy chúng có đặc điểm khác biệt với dung dịch các chất tan phân bố dưới dạng phân tử như đường, rượu...

- Đặc điểm thứ nhất là ở cùng điều kiện nồng độ, nhiệt độ dung dịch axít, bazơ, muối có áp suất hơi bão hoà nhỏ hơn và do đó có độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi, độ tăng áp suất thẩm thấu lớn hơn hay nói cách khác là không tuân theo các định luật Raoult và VanHof.

- Đặc điểm thứ hai là các dung dịch axít, bazơ, muối có tính dẫn điện mặc dù bản thân muối rắn nguyên chất, bazơ rắn nguyên chất, axít nguyên chất, nước nguyên chất không dẫn điện.

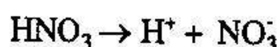
Để giải thích tính bất thường trên, Arrheenius đã đưa ra lý thuyết gọi là thuyết điện ly như sau:

"Khi hoà tan vào nước hoặc khi đun nóng chảy các axít, bazơ, muối phân ly thành những ion dương (cation) và ion âm (anion)".

Sự phân ly thành ion của các chất tan trong dung dịch hay khi nóng chảy được gọi là sự điện ly, còn chất phân ly thành ion trong dung dịch (hay nóng chảy) được gọi là chất điện ly.

Người ta còn phân biệt chất điện ly mạnh với chất điện ly yếu:

- Chất điện ly mạnh khi hoà tan vào nước tất cả các phân tử của chúng phân ly hoàn toàn thành ion. Ví dụ:



$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

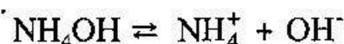


$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

- Chất điện ly yếu khi hoà tan vào nước chỉ có một số nào đó các phân tử của chúng phân ly thành ion. Sự điện ly của các chất điện ly yếu là thuận nghịch.



Ví dụ: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$



$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

2.4.2. Độ điện ly

Sự điện ly của chất điện ly yếu là một quá trình thuận nghịch và sẽ dẫn đến trạng thái cân bằng động. Vì vậy chất điện ly cũng phụ thuộc vào định luật tác dụng khối lượng. Chẳng hạn khi hoà tan chất điện ly yếu A_mB_n vào nước có sự cân bằng điện ly:



$$A_mB_n \rightleftarrows mA^{+n} + nB^{-m}$$

Cân bằng điện ly này tuân theo định luật tác dụng khối lượng, nên được đặc trưng bằng hằng số K:

$$K = \frac{C^m_{A^{+n}} \times C^n_{B^{-m}}}{C_{A_mB_n}} \quad (2\text{-}4)$$

trong đó:

Hằng số K được gọi là hằng số điện ly hay hằng số ion hoá của chất điện ly.

C - nồng độ của ion được phân ly (ion-g/l) hoặc nồng độ chất điện ly (mol/l) lúc cân bằng.

- Hằng số điện ly là đại lượng đặc trưng cho mỗi chất điện ly và dung môi, phụ thuộc nhiệt độ. Khi thay đổi nồng độ trị số K không thay đổi. Trị số K càng lớn thì sự ion hoá của các chất càng lớn.

- Để đặc trưng cho khả năng phân ly các chất điện ly trong dung dịch người ta đưa ra đại lượng độ điện ly (α).

"Độ điện ly là tỷ số giữa các phân tử đã phân ly thành ion (n) và tổng số phân tử đã hoà tan trong dung dịch (n_0)".

$$\alpha = \frac{n}{n_0} \quad (2\text{-}5)$$

Với những chất mà phân tử điện ly ra hai ion, giữa độ điện ly và hằng số điện ly có một quan hệ nhất định được biểu diễn bằng định luật pha loãng Ostwald.

$$K = C.\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \quad (2\text{-}6)$$

trong đó: α - độ điện ly;

C - nồng độ phân tử gam của chất điện ly;

K - hằng số phân ly.

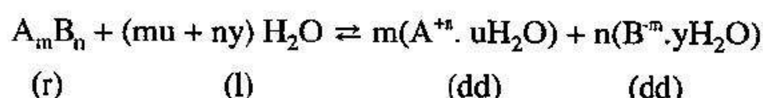
Qua tính toán thấy rằng chỉ các chất điện ly yếu K mới là hằng số. Với chất điện ly mạnh nồng độ dung dịch tăng K sẽ thay đổi, vì vậy định luật tác dụng khối lượng chỉ đúng với chất điện ly yếu.

2.4.3. Tích số tan

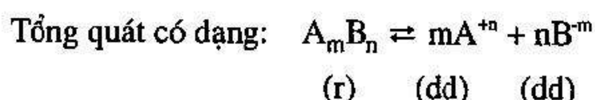
Các chất điện ly cũng có những chất dễ tan như muối nitrat, axetat, sunfit... hoặc các hydrôxít của kim loại kiềm và amôni... Những chất khó tan như muối sunfat của kim loại kiềm thổ, halogenua của chì, thuỷ ngân... hoặc của các hydrôxít nói chung.

Như vậy trong các chất điện ly cũng có những chất dễ tan và những chất khó tan. Khi hoà tan những chất điện ly khó tan vào nước do tính tan nhỏ của chúng mà ngay các dung dịch bão hoà cũng sẽ có nồng độ rất loãng. Theo định luật pha loãng Ostwald có thể xem chất tan phân ly hoàn toàn và độ điện ly của nó trong dung dịch bằng một. Điều này có nghĩa là trong dung dịch nước chất điện ly khó hoà tan tồn tại dưới dạng các ion.

Trong dung dịch nước bão hoà các chất điện ly khó tan sẽ có cân bằng dị thể giữa các chất điện ly ở trạng thái rắn và các ion hydrat của nó ở trạng thái dung dịch có thể biểu diễn:



$$\underset{(r)}{A_mB_n} + \underset{(l)}{(mu + ny)\,H_2O} \rightleftarrows \underset{(dd)}{m(A^{+n}.\,uH_2O)} + \underset{(dd)}{n(B^{-m}.yH_2O)}$$



Tổng quát có dạng: $\underset{(r)}{A_mB_n} \rightleftarrows \underset{(dd)}{mA^{+n}} + \underset{(dd)}{nB^{-m}}$

Theo định luật tác dụng khối lượng: $K = \dfrac{C^m_{A^{+n}} \times C^n_{B^{-m}}}{C_{A_mB_n}}$

trong đó:

K - hằng số điện ly;

$C^m_{A^{+n}}$ - nồng độ ion chất A;

$C^n_{B^{-m}}$ - nồng độ ion chất B;

$C_{A_mB_n}$ - nồng độ ion chất A_mB_n hoà tan.

Trong hệ thuận nghịch kết tủa ⇄ dung dịch bão hoà, nồng độ A_mB_n cân bằng ở nhiệt độ nhất định có trị số không đổi, nên có thể chuyển thành phương trình:

$$K.C_{A_mB_n} = C^m_{A^{+n}}.C^n_{B^{-m}} = \text{const}$$

Như vậy trong dung dịch bão hoà chất điện ly ít tan thì tích số hoạt độ các ion tự do với số mũ tương ứng là hằng số tại nhiệt độ nhất định, nó đặc trưng cho khả năng hoà tan của chất điện ly và hằng số này được gọi là tích số tan. Ký hiệu là (T).

$$T_{A_mB_n} = C^m_{A^{+n}}.C^n_{B^{-m}} \qquad (2\text{-}7)$$

Phương trình trên có ý nghĩa: "*Nếu không thay đổi nồng độ của ion riêng biệt trong dung dịch bão hoà của chất điện ly thì tích số của chúng ở nhiệt độ không đổi là một đại lượng không đổi*".

Khi xử lý nước có một muối hoà tan nào đó, khi biết được tích số tan của muối hoà tan đó, có thể xác định được lượng thuốc thử cần thiết cho vào dung dịch để giảm nồng độ ion này hoặc ion khác đến một đại lượng nhất định nào đó.

Cần chú ý là tích số hoà tan chỉ có tác dụng đối với muối ít hoà tan và ở điều kiện các chất điện ly trong dung dịch có nồng độ thấp.

2.5. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ

Khi làm sạch nước bằng phương pháp tái sinh để tách khỏi nước những chất có giá trị, thường dùng cách tách khỏi nước các chất hoà tan bằng các chất lỏng khác, mà đối với chất lỏng này chất hoà tan sẽ hoà tan tốt hơn trong nước. Nhưng khi chọn chất lỏng cần chú ý chúng không được tạo với nước thành dung dịch thật.

Khi trộn hai chất lỏng với nhau, hệ hai pha tạo thành (2 lớp) có hai quá trình xảy ra:

- Phân tử chất hoà tan từ nước chuyển vào lớp chất lỏng mới với vận tốc V_1.

- Một số phần tử chất hoà tan có được vào lớp chất lỏng mới lại đi vào lớp nước với vận tốc V_2.

Vận tốc chuyển chất hoà tan từ lớp này đến lớp khác tỉ lệ thuận với nồng độ chất hoà tan có trong mỗi lớp. Như vậy:

$$V_1 = K_1.C_1$$
$$V_2 = K_2.C_2$$

trong đó:

K_1, K_2- hệ số tỉ lệ;

C_1 - nồng độ chất hoà tan trong lớp nước;

C_2 - nồng độ chất hoà tan trong lớp chất lỏng mới.

Khi vận tốc hai quá trình bằng nhau sẽ có cân bằng động:

$$V_1 = V_2 \rightarrow K_1.C_1 = K_2.C_2$$
$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{K_2}{K_1} = K = \text{const} \qquad (2\text{-}8)$$

Đây là biểu thức toán học của Định luật phân bố và được phát biểu như sau:

"*Tỷ số nồng độ của chất hoà tan trong hai chất lỏng không hoà tan trong nhau ở nhiệt độ không đổi là một hằng số, nó không phụ thuộc số lượng tuyệt đối hay tương đối của mỗi dung môi hay chất hoà tan*".

Hoặc có thể phát biểu ở dạng khác:

"Lượng chất hoà tan được phân bố trong hai dung môi, tỉ lệ thuận với độ hoà tan của nó trong hai dung môi, vì vậy tỉ lệ nồng độ của chất hoà tan trong hai dung môi là một hằng số".

Quá trình tách chất hoà tan ra khỏi nước nhờ một dung môi khác gọi là "*sự chiết*" hoặc "*trích ly*". Định luật phân bố cho phép tính toán một cách hiệu quả quá trình chiết chất bẩn ra khỏi nước.

Ví dụ: Có A (ml) chứa g_0 (gam) chất chiết ra bởi dung môi có thể tích B (ml).

Hệ số phân bố sẽ là: $$K = \frac{C_1}{C_2}$$

C_1- nồng độ chất chiết còn lại trong nước;

C_2- nồng độ chất được chiết trong dung môi.

Gọi g_1 là số gam chất được chiết còn lại trong nước sau khi chiết lần 1. Ta có:

$$C_1 = \frac{g_1}{A} \quad \text{và} \quad C_2 = \frac{g_0 - g_1}{B}$$

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{g_1.B}{(g_0 - g_1).A}$$

$$\rightarrow g_1.B = K.A.(g_0 - g_1)$$

$$g_1 = g_0 \frac{K.A}{B + K.A} \quad (g) \qquad (1)$$

Sau khi chiết lần 2, lượng chất được chiết còn lại trong nước là g_2:

$$g_2 = g_1 \frac{K.A}{B + K.A} \quad (g) \qquad (2)$$

Thay (1) vào (2) sẽ có:

$$g_2 = g_0 \left(\frac{K.A}{B + K.A}\right)^2 \quad (g) \qquad (3)$$

Sau n lần trích ly cũng bằng một thể tích dung môi như nhau (B ml) lượng chất được chiết còn lại trong nước là g_n là:

$$g_n = g_0 \left(\frac{K.A}{B + K.A}\right)^n \quad (g) \qquad (4)$$

Lượng chất chiết sẽ là: $$g_c = g_0 - g_n \quad (g) \qquad (5)$$

Thay (4) vào (5) sẽ có: $$g_c = g_0 \left[1 - \left(\frac{K.A}{B + K.A}\right)^n\right] \quad (g) \qquad (6)$$

2.6. HOẠT ĐỘ CỦA CÁC ION TRONG DUNG DỊCH

2.6.1. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Trong dung dịch các chất điện ly, ngoài sự tác dụng giữa các ion với các phân tử dung môi còn có sự tác dụng tương hỗ giữa các ion. Sự tác dụng tương hỗ này càng lớn khi điện tích các ion càng lớn và nồng độ của chúng càng lớn.

Sự tương tác trên cản trở sự hoạt động của các ion trong dung dịch. Vì vậy nồng độ hoạt động của các ion trong dung dịch được gọi là hoạt độ.

Hoạt độ được xác định:

$$a = f \times c \qquad (2\text{-}9)$$

trong đó:

a- hoạt độ;

f- hệ số tỷ lệ còn gọi là hệ số hoạt độ của các ion;

c- nồng độ các ion trong dung dịch $0 < f < 1$.

Từ (2-9) thấy rằng nồng độ các ion trong dung dịch càng lớn thì sự tương tác tương hỗ giữa chúng càng mạnh. Sự khác nhau giữa a và c càng lớn thì f càng nhỏ và ngược lại.

Như vậy hệ số hoạt độ phản ánh sự tương tác tích điện giữa các ion có trong dung dịch. Khi dung dịch rất loãng coi $f \approx 1$ thì $a = c$.

Trong nước tự nhiên, nếu nồng độ các ion nhỏ (< 200 mg/l) nên sự khác nhau giữa a và c thường không lớn. Nhưng đối với nước có độ khoáng cao (> 500 mg/l) thì sự khác nhau giữa a và c là rất lớn. Vì vậy khi sử dụng trong tính toán phải chú ý khi nào phải dùng c và khi nào phải dùng a để cho kết quả tính toán được chính xác.

2.6.2. Xác định hệ số hoạt độ

2.6.2.1. Lực ion

Để đánh giá các tác động tĩnh điện của các ion trong dung dịch người ta đưa ra khái niệm lực ion.

Lực ion trong dung dịch đặc trưng cho cường độ trường lực chung của các ion trong dung dịch. Kí hiệu là μ.

Lực ion μ được xác định:

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots + C_n z_n^2\right) \qquad (2\text{-}10)$$

trong đó: $C_1, C_2, \ldots, C_n$ - nồng độ mỗi loại ion trong dung dịch;

$Z_1, Z_2, \ldots, Z_n$ - điện tích các ion tương ứng.

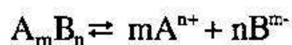
Tổng quát:

$$\mu = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i Z_i^2 \qquad (2\text{-}11)$$

2.6.2.2. Hệ số hoạt độ

Trong dung dịch các chất điện ly, người ta không thể xác định được hệ số hoạt độ tuyệt đối của từng ion riêng biệt mà chỉ có thể xác định được hệ số hoạt độ trung bình của từng loại ion.

Ví dụ: Khi chất điện ly A_mB_n hoà tan trong nước sẽ có sự cân bằng điện ly:



$$A_mB_n \rightleftarrows mA^{n+} + nB^{m-}$$

Hệ số hoạt độ trung bình sẽ là:

$$f = \sqrt[m+n]{f_{(+)}^{m} . f_{(-)}^{n}} \qquad (2\text{-}12)$$

trong đó:

$f_{(+)}^{m}$ - hệ số hoạt độ của các ion dương;

$f_{(-)}^{n}$ - hệ số hoạt độ của các ion âm.

Như vậy đối với các ion dương hoặc ion âm có cùng điện tích trong cùng một dung dịch và có cùng lực ion sẽ có hoạt độ bằng nhau.

Thực tế người ta sử dụng các công thức thực nhiệm để tính hệ số hoạt độ f phụ thuộc vào lực ion μ.

- Khi $\mu \le 0{,}01$: $$\lg f = -0{,}5Z^2.\sqrt{m} \qquad (2\text{-}13)$$

- Khi $0{,}01 < \mu \le 0{,}5$: $$\lg f = -\frac{0{,}5Z^2.\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \qquad (2\text{-}14)$$

- Khi $\mu > 0{,}5$: $$\lg f = -\frac{0{,}5Z^2.\sqrt{\mu}}{1+0{,}33.10^8.r.\sqrt{\mu}} + A \qquad (2\text{-}15)$$

trong đó:

r - bán kính ion (cm);

A- hệ số phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly và dung môi.

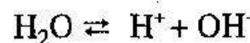
Chương 3

SỰ CÂN BẰNG ION CỦA NƯỚC

3.1. SỰ ĐIỆN LY CỦA NƯỚC

3.1.1. Tích số ion của nước

Nước là một chất điện ly lưỡng tính rất yếu, bị phân ly thành cation H^+ và anion OH^- được biểu diễn bằng phương trình:



$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, hằng số điện ly của nước được xác định:

$$K_{H_2O} = \frac{C_{H^+}.C_{OH^-}}{C_{H_2O}} \qquad (3\text{-}1)$$

trong đó:

C_H - nồng độ ion H^+ phân ly;

C_{OH^-} - nồng độ ion OH^- phân ly;

C_{H_2O} - nồng độ phân tử nước;

K_{H_2O} - hằng số điện ly của nước.

Hằng số điện ly của nước đã được xác định bằng thực nghiệm. Ở nhiệt độ t = 22°C, hằng số điện ly được xác định $K_{H_2O} = 1,86.10^{-16}$. Như vậy độ điện ly của nước rất nhỏ và coi như nồng độ các phân tử nước không phân ly là không đổi. Do đó có thể viết:

$$K_{H_2O}.C_{H_2O} = C_{H^+}.C_{OH^-} = \text{const} \qquad (3\text{-}2)$$

Từ biểu thức (3-2) nhận thấy rằng "*Tích số nồng độ các ion H^+ và ion OH^- trong nước nguyên chất hay trong dung dịch nước bất kỳ là hằng số khi ở nhiệt độ nhất định*" Hằng số đó được gọi là tích số ion của nước và ký hiệu là K_n.

$$K_n = C_{H^+}.C_{OH^-} \qquad (3\text{-}3)$$

Trị số K_n có thể xác định được bởi vì hằng số điện ly của nước là $K = 1,86.10^{-16}$ và nồng độ phân tử nước không phân ly bằng tổng số phân tử nước trong 1 lít là $C_{H_2O} = 1000 : 18 = 55,56$

Vì vậy trị số của tích số ion của nước sẽ là:

$$K_n = 1{,}86.10^{-16} \times 55{,}56 = 1.10^{-14} \text{ (ion.g/l)} \quad (3\text{-}4)$$

Tích số ion của nước là một đại lượng quan trọng, không đổi đối với bất cứ nồng độ ion H^+ hoặc ion OH^- nào trong khoảng dung dịch mà chỉ thay đổi theo nhiệt độ.

3.1.2. Chỉ số hiđrô - pH

Nồng độ ion hiđrô quyết định tính axít của dung dịch, còn nồng độ ion hyđrôxyl đặc trưng cho tính bazơ của dung dịch. Trong nước nguyên chất nồng độ của ion hydrô bằng nồng độ của ion hyđrôxyl, và môi trường phản ứng của nước là trung tính.

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = 1.10^{-7} \text{ ion.g/l} \quad (3\text{-}5)$$

Trong dung dịch có chứa axít hoặc kiềm thì nồng độ ion hiđrôvà nồng độ hyđrôxyl sẽ thay đổi nhưng tích số ion vẫn không thay đổi. Bất cứ một sự tăng nồng độ ion hiđrô nào cũng kèm theo sự giảm tương ứng của nồng độ ion hyđrôxyl và ngược lại.

Bằng tích số ion của nước ta có thể tìm được bất cứ một môi trường phản ứng nào: axít hoặc trung tính hoặc kiềm, nhờ nồng độ ion hiđrô hoặc nồng độ ion hyđrôxyl. Nồng độ ion H^+ và nồng độ ion OH^- có ý nghĩa như nhau nên có thể dùng chúng để đặc trưng cho môi trường phản ứng.

Vì vậy khi dung dịch nước có $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1.10^{-7}$ ion.g/l thì dung dịch đó phải là trung tính.

Khi dung dịch nước có $C_{H^+} > C_{OH^-}$ nghĩa là $C_{H^+} > 1.10^{-7}$ ion.g/l dung dịch có tính axit (môi trường axít) và ngược lại khi dung dịch nước có $C_{H^+} < C_{OH^-}$ nghĩa là $C_{H^+} < 1.10^{-7}$ ion.g/l dung dịch có tính kiềm (môi trường bazơ).

Như vậy tính axít hay tính kiềm của dung dịch nước có thể biểu diễn bằng nồng độ ion H^+. Trong môi trường axít nồng độ ion H^+ lớn hơn trong môi trường kiềm và nồng độ ion H^+ càng lớn thì độ axít càng cao, trong môi trường kiềm nồng độ ion H^+ càng nhỏ thì độ kiềm càng lớn.

Trong thực tế không dùng nồng độ ion H^+ mà dùng chỉ số hiđrô. Kí hiệu là pH.

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (3\text{-}6)$$

Dựa trên chỉ số hiđrô môi trường dung dịch được quy định như sau:

$pH = 7$: môi trường trung tính.

$pH < 7$: môi trường axít.

$pH > 7$: môi trường bazơ.

Để biểu diễn sự thay đổi tính axít và tính bazơ của dung dịch một cách hệ thống, dựa trên đại lượng pH thiết lập thang axit - bazơ sau đây:

	Môi trường axít							Môi trường bazơ							
C_{OH^-}	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{0}
C_{H^+}	10^{0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Độ axít tăng ← | Độ bazơ tăng →

3.2. DUNG DỊCH ĐỆM

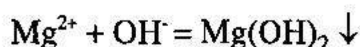
3.2.1. Đặt vấn đề

Khi cho thêm vào nước một lượng rất nhỏ axít mạnh hay kiềm mạnh, pH của dung dịch sẽ thay đổi.

Ví dụ cho thêm 0,01 đương lượng gam HCl vào 1 lít nước thì nồng độ ion H^+ trong dung dịch bằng 1.10^{-2} ion.g/l, pH = 2. Như vậy pH của dung dịch thay đổi từ 7 đến 2. Nồng độ ion H^+ cũng sẽ thay đổi khi thêm vào nước một bazơ mạnh. Ví dụ thêm 0,01 đương lượng gam NaOH vào 1 lít nước ion H^+ trong dung dịch còn 1.10^{-12} ion.g/l, pH = 12, độ pH sẽ tăng từ 7 đến 12.

Cũng tương tự như vậy khi thêm axít hoặc bazơ mạnh vào dung dịch muối được tạo thành do axít mạnh và bazơ mạnh cũng làm thay đổi độ pH.

Ngược lại do ảnh hưởng của môi trường đối với các phản ứng mà trong thực hành hoá học nhiều khi để tiến hành một phản ứng nào đó cần phải tạo ra dung dịch có độ pH xác định và hầu như không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng. Ví dụ phản ứng kết tủa $Mg(OH)_2$ từ muối Mg^{2+}:



$$Mg^{2+} + OH^- = Mg(OH)_2 \downarrow$$

Phản ứng trên chỉ xảy ra pH = 11, nếu không tạo ra được môi trường có pH như vậy kết tủ $Mg(OH)_2$ không xuất hiện hoặc trong quá trình phản ứng nếu pH thay đổi như giảm xuống pH = 9 thì kết tủa cũng ngừng tách ra.

Những dung dịch thoả mãn yêu cầu nêu trên được gọi là những dung dịch đệm hay hệ đệm. Vậy dung dịch đệm được định nghĩa: *"Dung dịch đệm là dung dịch có giá trị pH xác định và hầu như không thay đổi khi pha loãng hoặc thêm vào một lượng nhỏ axít hay bazơ mạnh"*.

3.2.2. Tính chất của dung dịch đệm

Dung dịch đệm có những tính chất sau:

- Nồng độ ion H^+ trong dung dịch đệm không phụ thuộc vào độ loãng.
- Nồng độ ion H^+ của dung dịch đệm thay đổi rất ít khi cho thêm axít hoặc kiềm vào.

Khi cho thêm axít hoặc kiềm vào cần chú ý lượng thêm này không được lớn hơn 1/2 nồng độ của axít hoặc muối tạo nên dung dịch đệm, bởi vì lượng chất đệm tăng lớn pH sẽ thay đổi.

Dung dịch đệm được tạo thành:

- Các axít yếu và muối của chúng.
- Các bazơ yếu và muối của chúng.

Dung dịch đệm còn có ý nghĩa lớn trong các công trình làm sạch nước thải, vì các nhóm vi khuẩn làm khoáng hoá các chất hữu cơ phát triển tốt trong môi trường trung tính. Bất cứ một sự chuyển dịch môi trường về phía axít hoặc kiềm đều làm kìm hãm sự phát triển hoạt động của vi khuẩn và ảnh hưởng không tốt đến quá trình làm sạch.

Dung dịch đệm đóng vai trò quan trọng trong việc làm sạch nước bằng phương pháp keo tụ hoá học.

Dung dịch đệm được sử dụng rộng rãi trong việc phân tích nước như việc dùng dung dịch đệm Amôn ($NH_4OH + NH_4Cl$) để xác định hàm lượng ion Ca^{2+} và ion Mg^{2+} trong nước, ngoài ra còn để xác định pH của dung dịch.

3.3. SỰ THUỶ PHÂN CỦA MUỐI

3.3.1. Sự thuỷ phân

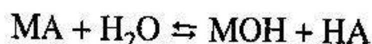
Đối với dung dịch giữa các phân tử chất tan và dung môi luôn có tương tác xảy ra. Trong nhiều trường hợp tương tác đó thực chất là những phản ứng trao đổi giữa các thành phần của dung môi và chất tan, kết quả tạo thành những hợp chất mới làm thay đổi tính chất của dung dịch thu được như môi trường phản ứng, màu sắc... Những phản ứng trao đổi như vậy được gọi là phản ứng dung môi phân hay sự dung môi phân. Nếu dung môi là nước thì đó là sự thủy phân.

Thực tế cho thấy có nhiều loại chất bị thuỷ phân, ví dụ như muối, hydrat cácbon, abumin, chất béo... Nhưng đối với công nghệ xử lý nước thường hay gặp sự thuỷ phân của muối. Vì vậy ở đây chỉ khảo sát sự thuỷ phân của các muối.

3.3.2. Sự thuỷ phân muối

Sự thuỷ phân muối là phản ứng trao đổi giữa các ion của muối với các ion của nước làm thay đổi môi trường phản ứng. Phản ứng trao đổi này làm dịch chuyển cân bằng điện ly của nước và đưa đến thay đổi nồng độ các ion H^+ và các ion OH^-, nghĩa là thay đổi môi trường dung dịch nước thu được.

Nếu có muối là MA với M là kim loại có hoá trị 1 thì sự thuỷ phân sẽ được biểu diễn bằng phương trình phản ứng thuận nghịch sau:



$$MA + H_2O \leftrightarrows MOH + HA$$

Sản phẩm của sự thuỷ phân là axít HA và bazơ MOH. Như vậy sự thuỷ phân muối là phản ứng nghịch của phản ứng trung hoà giữa axít và bazơ trong dung dịch nước.

Theo điều kiện diễn ra của phản ứng trao đổi ion thì muốn cho sự thuỷ phân muối xảy ra được ít nhất một trong các chất được tạo thành (axít hoặc bazơ) phải kém điện ly hay khó tan.

Qua đó thấy rằng sự thuỷ phân có thể xảy ra với hầu hết các muối trừ muối tạo thành bởi axít mạnh và bazơ mạnh thì không bị thuỷ phân bởi vì cation và anion của chúng có kích thước lớn, điện tích nhỏ làm cho tác dụng phân cực đối với phân tử nước không đáng kể.

Dưới đây sẽ xét sự thuỷ phân các loại muối khác nhau:

- Muối tạo bởi axít mạnh và bazơ yếu.

Ví dụ: $NH_4Cl + H_2O \leftrightarrows NH_4OH + HCl$

Viết dưới dạng ion: $NH_4^+ + HOH \leftrightarrows NH_4OH + H^+$

Trong quá trình thuỷ phân ion NH_4^+ liên kết với ion OH^- của nước tạo thành bazơ kém điện ly NH_4OH, làm cho cân bằng ion của nước lệch về phía tích luỹ ion H^+. Kết quả là nồng độ ion H^+ lớn hơn nồng độ ion OH^- ($C_{H^+} > C_{OH^-}$) đưa đến dung dịch thu được có môi trường axít.

- Muối tạo bởi axít yếu và bazơ mạnh.

Ví dụ: $NaCH_3COO + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$

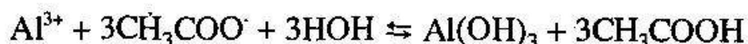
Viết dưới dạng ion: $CH_3COO^- + HOH \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$

Trong quá trình này ion CH_3COO^- liên kết với ion H^+ của nước tạo thành axít kém điện ly CH_3COOH, làm cho cân bằng ion của nước lệch về phía tích luỹ ion OH^-, làm cho nồng độ ion OH^- lớn hơn nồng độ ion H^+ ($C_{OH^-} > C_{H^+}$) do đó dung dịch thu được có môi trường bazơ.

- Muối tạo bởi axít yếu và bazơ yếu.

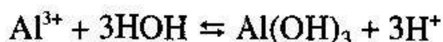
Ví dụ: $Al(CH_3COO)_3 + 3H_2O \leftrightarrows Al(OH)_3 + 3CH_3COOH$

Viết dưới dạng ion:

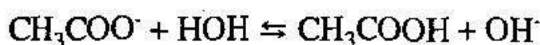


$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 3HOH \leftrightarrows Al(OH)_3 + 3CH_3COOH$$

Kết quả phản ứng sẽ thu được đó là axít yếu CH_3COOH và bazơ yếu $Al(OH)_3$, chúng là các axít yếu và bazơ kém phân ly bởi vì:



$$Al^{3+} + 3HOH \leftrightarrows Al(OH)_3 + 3H^+$$



$$CH_3COO^- + HOH \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$$

Các ion H^+ và ion OH^- sẽ kết hợp với nhau tạo thành H_2O làm cho cân bằng thuỷ phân chuyển mạnh về phía thuận.

Môi trường dung dịch thu được trong trường hợp này tuỳ thuộc vào độ mạnh, độ yếu của axít yếu và bazơ yếu tạo thành.

3.3.3. Độ thuỷ phân và hằng số thuỷ phân

Sự thuỷ phân được đặc trưng bằng độ thuỷ phân. Ký hiệu: h.

"Độ thuỷ phân là tỉ số giữa phân tử muối bị thuỷ phân và toàn bộ phân tử muối hoà tan trong dung dịch".

$$h = \frac{n}{n_0} (\%) \tag{3-7}$$

trong đó:

h- độ thuỷ phân %;

n- số phân tử muối bị thuỷ phân;

n_0- toàn bộ phân tử muối hoà tan.

Ngoài ra sự thuỷ phân còn được đặc trưng bằng hằng số thuỷ phân.

Hằng số thuỷ phân K_t là đại lượng được xác định từ việc áp dụng định luật tác dụng khối lượng vào cân bằng thuỷ phân.

Giữa độ thuỷ phân và hằng số thuỷ phân cũng có mối quan hệ về mặt định lượng. Hằng số thuỷ phân của các muối được xác định như sau:

- Muối tạo thành bởi axít mạnh và bazơ yếu.

$$K_t = \frac{K_n}{K_b} \tag{3-8}$$

- Muối tạo thành bởi axít yếu và bazơ mạnh.

$$K_t = \frac{K_n}{K_a} \tag{3-9}$$

- Muối tạo thành bởi axít yếu bà bazơ yếu.

$$K_t = \frac{K_n}{K_a.K_b} \tag{3-10}$$

trong đó:

K_t- hằng số thuỷ phân;

K_n- tích số ion của nước;

K_a- hằng số điện ly của axít yếu;

K_b- hằng số điện ly của bazơ yếu.

Qua việc xác định độ thuỷ phân và hằng số thuỷ phân mở ra các kết luận sau:

- Độ thuỷ phân phụ thuộc vào hằng số điện ly của axít yếu hay bazơ yếu tạo thành trong kết quả thuỷ phân: axít hoặc bazơ tạo thành càng kém điện ly thì độ thuỷ phân càng lớn.

- Độ thuỷ phân của muối tạo thành bởi axít mạnh và bazơ yếu hoặc axít yếu và bazơ mạnh phụ thuộc vào nồng độ dung dịch: nồng độ càng tăng độ thuỷ phân càng giảm.

- Độ thuỷ phân phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch: nhiệt độ tăng độ thuỷ phân tăng bởi vì quá trình thuỷ phân thu nhiệt.

- Hằng số thuỷ phân đối với mỗi muối chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Những kết luận trên có ý nghĩa quan trọng trong thực hành hoá học cũng như trong thực tế như việc thúc đẩy hay ngăn cản quá trình thuỷ phân khi cần thiết. Ngoài ra dựa vào môi trường dung dịch thủy phân người ta dùng phương pháp axít hoá hoặc kiềm hoá dung dịch để quá trình thuỷ phân muối xảy ra hoàn toàn trong quá trình ổn định nước hoặc trong quá trình keo tụ nước.

Chương 4

DUNG DỊCH KEO

4.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH KEO

Hệ khuếch tán có kích thước hạt từ $1.10^{-6} \div 1.10^{-4}$mm được phân bố trong môi trường nào đó gọi là hệ keo.

Căn cứ vào kích thước hạt, hệ keo nằm trong khoảng giữa hệ phân tử và hệ phân tán thô. Hiện nay người ta cho rằng hệ keo là một trạng thái đặc biệt được đặc trưng bằng kích thước hạt pha khuếch tán. Vì các hạt trong hệ keo có kích thước tương đối lớn so với kích thước phân tử, mỗi hạt là một tập hợp có đến hàng ngàn, hàng chục ngàn phân tử, nguyên tử, ion do đó hệ keo là hệ không đồng nhất (hệ dị thể) nên giữa pha phân tán và môi trường phân tán có bề mặt phân chia.

Dung dịch keo có những đặc điểm sau:

- Tất cả các dung dịch keo đều có khả năng phân tán ánh sáng. Điều này chứng tỏ hệ dung dịch keo là hệ không đồng thể.

- Sự khuếch tán trong các dung dịch keo xảy ra rất chậm do kích thước của hạt lớn.

- Áp suất thẩm thấu trong dung dịch keo rất nhỏ cũng là do kích thước của hạt lớn.

- Dung dịch keo có khả năng thẩm tích (các hạt keo không lọt qua màng bán thấm). Do vậy có thể chúng được làm sạch khỏi các chất tan tinh thể nhờ một màng bán thấm.

- Sự khác biệt với dung dịch thật là dung dịch keo không bền nghĩa là chất tan dễ dàng tách ra khỏi dung dịch (hiện tượng keo tụ) do ảnh hưởng của những tác động nhỏ bên ngoài (nhiệt độ, khuấy, thêm một lượng nhỏ chất điện ly).

- Dung dịch keo thường có hiện tượng các hạt keo di chuyển về cực này hay cực khác của điện trường được gọi là hiện tượng điện chuyển.

Các chất của hệ keo không phải chỉ thể hiện đối với các chất vô cơ mà còn đối với tất cả các chất hữu cơ, cũng không chỉ thể hiện ở các hệ tự nhiên có sẵn mà cả ở các hệ nhân tạo. Do đó các tính chất của hệ keo không phụ thuộc vào trạng thái tập hợp, vào thành phần hoá học và nguồn gốc của nó.

Các hệ keo rất phổ biến trong tự nhiên và có ý nghĩa rất lớn trong kỹ thuật hiện đại như: thiên văn, khí tượng, địa chất... và liên quan mật thiết với nhiều ngành công nghiệp như: khai thác và chế biến dầu mỏ, chế tạo vật liệu mới, sản xuất dược phẩm và cũng được áp dụng rộng rãi trong công nghệ xử lý nước.

4.2. CẤU TẠO HẠT KEO

Hạt keo có cấu tạo rất phức tạp bao gồm: nhân, lớp ion bị hấp phụ và lớp đối ion.

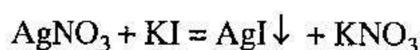
- Nhân là một tập hợp một số lớn các phân tử hay nguyên tử trung hoà.

- Do nhân có bề mặt tự do tương đối lớn (gồm một số lớn các phân tử, nguyên tử) nên bề mặt đó có khả năng hấp phụ một loại ion trong dung dịch. Các ion này được phân bố quanh nhân tạo thành một lớp gọi là lớp ion bị hấp phụ. Qua nghiên cứu thấy rằng nhân chỉ hấp phụ một loại ion và chỉ hấp phụ loại ion nào có trong thành phần của nhân.

- Các lớp ion trong lớp bị hấp phụ có khả năng hút các ion ngược dấu với nó. Các ion ngược dấu đó phân bố gần nhân tạo thành một lớp gọi là lớp đối ion.

Vì điện tích của lớp ion bị hấp phụ và của lớp đối ion không bằng nhau nên hạt keo tích điện âm hoặc dương. Nếu hạt keo tích điện dương keo đó được gọi là keo dương, còn hạt keo tích điện âm keo đó được gọi là keo âm.

Ví dụ khi cho $AgNO_3$ tác dụng với KI lúc đó AgI được tạo thành dưới dạng keo:



$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$$

Nếu ta dùng lượng $AgNO_3$ dư nhân keo sẽ hấp phụ, ion Ag^+ dư trong dung dịch tạo thành lớp bị hấp phụ, lớp ion bị hấp phụ này sẽ hút ion NO_3^- trong dung dịch tạo thành lớp đối ion. Vì số ion NO_3^- trong lớp đối ion ít hơn số ion Ag^+ trong lớp bị hấp phụ nên hạt keo tích điện dương. Thành phần hạt keo dương AgI được biểu diễn:

$$[\underbrace{m(AgI)}_{\text{Nhân}}.\ \underbrace{nAg^+}_{\text{Lớp hấp phụ}}\ \underbrace{.(n-x)NO_3^-}_{\text{Lớp đối ion}}]^{x+} \qquad (4\text{-}1)$$

Nếu trong quá trình tương tác giữa $AgNO_3$ và KI ta dùng lượng KI dư thì ion I^- bị hấp phụ và ion K^+ sẽ ở lớp đối ion, hạt keo khi đó tích điện âm. Thành phần hạt keo âm AgI được biểu diễn:

$$[m(AgI).\ nI^-.\ (n-x)K^+]^{x-} \qquad (4\text{-}2)$$

Một số ion khác cùng dấu với ion ở lớp đối được phân bố bên ngoài hạt keo hợp thành lớp khuếch tán. Tập hợp hạt keo và lớp khuếch tán được gọi là mixen (hình 4.1). Tổng số điện tích lớp đối và lớp khuếch tán về trị số tuyệt đối bằng điện tích lớp hấp phụ nên mixen trung hoà về điện. Thành phần mixen của keo dương AgI như sau:

$$\underbrace{\underbrace{[m(AgI).nAg^+.(n-x)NO_3^-]}_{\text{Hạt keo}}\times\quad \underbrace{NO_3^-}_{\text{Lớp khuếch tán}}}_{\text{Mixen keo}} \qquad (4\text{-}3)$$

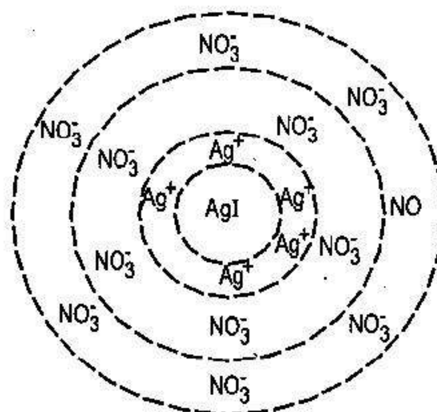
trong đó:

m- số phân tử trung hoà ít tan;

n- số ion hấp phụ quyết định thế hiệu;

x- số ion của lớp khuếch tán.

Biến số x trong công thức (4-3) phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Khi dung dịch loãng, x khá lớn các hạt keo tích điện cùng dấu với trị số điện tích của x nên đẩy nhau làm cho hệ keo có tính bền. Khi nồng độ dung dịch tăng x giảm, số ion trong lớp khuếch tán giảm, điện tích hạt keo giảm và độ bền của hệ keo giảm.



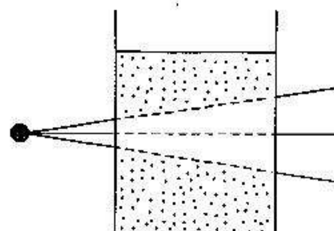
Hình 4-1: Cấu tạo hạt keo

4.3. TÍNH CHẤT CỦA HỆ KEO

4.3.1. Tính chất quang học của hệ keo

4.3.1.1. Sự tán xạ ánh sáng

Khi chiếu một chùm tia sáng qua bình chứa dung dịch keo, sẽ thấy một chùm nón sáng trong dung dịch keo. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng titan. Hiệu ứng này để phân biệt dung dịch keo và dung dịch thật (hình 4-2).



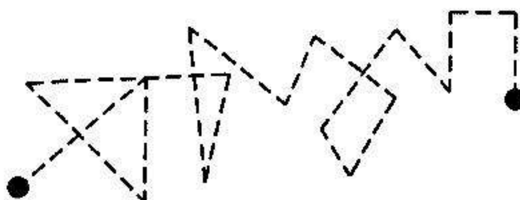
Hình 4-2: Hiệu ứng titan

4.3.1.2. Sự hấp phụ ánh sáng

Một số hệ keo có khả năng hấp phụ ánh sáng. Nếu hạt keo hấp phụ một số tia thuộc vùng quang phổ nhìn thấy thì dung dịch keo sẽ có màu. Màu sắc của hệ keo phụ thuộc rất nhiều yếu tố: bản chất của chất phân tán và môi trường phân tán, bước sóng của ánh sáng...

4.3.2. Tính chất động học của hệ keo

4.3.2.1. Chuyển động Brown



Hình 4-3: Sơ đồ chuyển động Brown của hạt keo

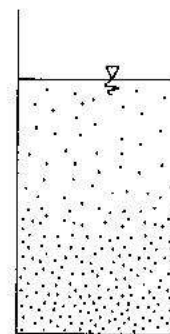
Giống như các phân tử trong dung dịch thật các hạt keo chuyển động hỗn loạn và liên tục. Bởi vì ngoài tác dụng của trọng lực các hạt keo còn chịu tác dụng từ nhiều phía của các phân tử có mặt trong môi trường phân tán làm cho các hạt keo có chuyển động Brown (hình 4-3).

Chuyển động Brown có tác dụng làm cho các hạt keo không bị lắng xuống. Đây là một trong những nguyên nhân làm cho hệ keo có tính bền.

4.3.2.2. Sự cân bằng lắng

Trong hệ keo có sự phân bố đặc biệt của các hạt keo theo chiều cao. Đó là nồng độ các hạt pha khuếch tán ở lớp dung dịch dưới lớn hơn ở lớp trên, sự phân bố các hạt như vậy gọi là sự cân bằng lắng (hình 4-4).

Nếu phá huỷ sự cân bằng lắng của hệ keo. Ví dụ lắc dung dịch sau một thời gian nào đó, nó lại trở lại trạng thái ban đầu. Vận tốc tạo nên sự cân bằng lắng nhỏ (được đo theo ngày) nhưng hệ giữ được ở trạng thái cân bằng này trong thời gian vô hạn.



Hình 4-4: *Sự cận bằng lắng*

4.3.2.3. Áp suất thẩm thấu

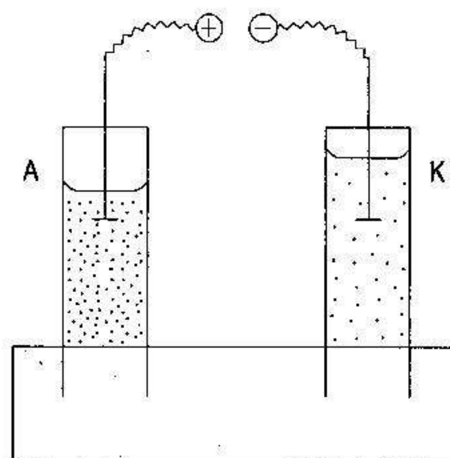
Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo rất nhỏ so với áp suất thẩm thấu của dung dịch thật ở cùng một điều kiện: nhiệt độ, nồng độ. Bởi vì các phân tử, ion lập thành hạt keo có kích thước lớn hơn phân tử chất tan nhiều. Mặt khác các hạt keo có thể kết hợp hoặc tách ra thành những hạt lớn hơn hoặc nhỏ hơn làm cho nồng độ hạt của dung dịch keo thay đổi đồng thời làm cho áp suất thẩm thấu cũng thay đổi.

4.3.3. Tính chất điện học của hệ keo

4.3.3.1. Các hiện tượng điện động

Các hạt keo tích điện, qua nghiên cứu nhận thấy rằng dưới tác dụng của điện trường, các pha khác nhau trong hệ keo chuyển động theo những chiều khác nhau. Mặt khác người ta cũng nhận thấy có hiện tượng ngược lại đó là hiện tượng xuất hiện điện thế khi có sự chuyển động theo những chiều khác nhau của các pha khác nhau.

Để xác định sự có mặt của điện tích trên hệ keo, thí nghiệm được tiến hành như sau (hình 4-5):



Hình 4-5: *Thí nghiệm về hiện tượng điện động*

Cắm hai ống thuỷ tinh vào đất sét ướt, đổ vào mỗi ống một ít cát, rồi đổ nước vào hai ống sao

cho mực nước ở hai ống ngang nhau. Cắm hai điện cực vào hai ống, nối hai điện cực với nguồn điện một chiều có điện thế đã lớn. Khi dòng điện đi qua ta thấy mực nước dâng cao dần bên phía Katốt (K), còn phía bên Anốt (A) nước hạ dần xuống. Đồng thời nước ở trong ống bên phía Anốt bị đục. Điều đó chứng tỏ những phân tử của pha phân tán (đất sét) và môi trường phân tán (nước) đã chuyển động ngược chiều nhau.

Sự chuyển dịch các hạt keo dưới tác dụng của điện trường đã chứng minh rằng các hạt keo mang điện tích xác định:

- Hiện tượng các chất phân tán chuyển động dưới tác dụng của điện trường gọi là hiện tượng điện chuyển (điện di).

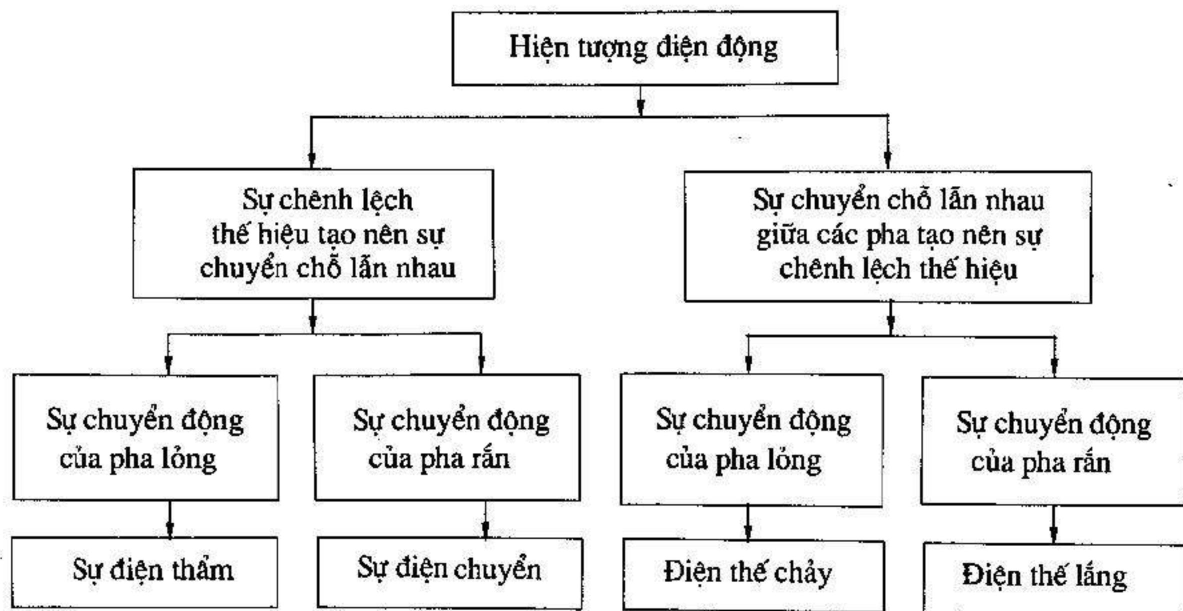
- Hiện tượng chất lỏng chuyển động qua chất rắn, xốp dưới tác dụng của điện trường gọi là hiện tượng điện thẩm.

Ngoài ra khi pha lỏng và pha rắn chuyển động ngược chiều nhau còn xuất hiện hiện tượng ngược với hiện tượng điện chuyển và điện thẩm đó là xuất hiện các điện thế:

- Nếu dưới tác dụng của áp suất khi chất lỏng qua một màng xốp xuất hiện một điện thế. Điện thế đó gọi là điện thế chảy. Hiện tượng này ngược với hiện tượng điện thẩm.

- Nếu các phần tử chất rắn lắng xuống đáy ống đựng nước cũng xuất hiện một điện thế. Điện thế đó gọi là điện thế lắng. Hiện tượng này ngược với hiện tượng điện chuyển.

- Các hiện tượng điện động có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau:



2. Thế điện động và thế nhiệt động

Bề mặt hạt keo tích điện, sự sắp xếp các điện tích trên bề mặt hạt keo rất phức tạp, gồm lớp ion bị hấp phụ nằm sát trên bề mặt nhân, tiếp đó là lớp đối ion. Lớp ion bị hấp phụ và lớp đối ion được coi là lớp cố định. Bên ngoài lớp cố định có lớp khuếch tán, lớp này bị hạt keo hút một cách yếu ớt, vì vậy ion chuyển động tương đối tự do, lớp này gọi là lớp chuyển động (hình 4-6).

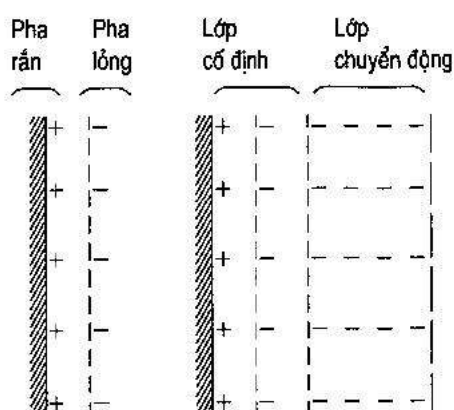
Do hiện tượng tích điện trên bề mặt, nên có sự xuất hiện những lớp điện tích kép ở ranh giới các lớp điện tích, tạo nên những điện thế có trị số xác định (hình 4-6).

Điện thế lớn nhất ở bề mặt và giảm dần khi càng xa bề mặt. Sự phụ thuộc điện thế vào khoảng cách gọi là thế nhiệt động (φ) là bước nhảy điện thế giữa 2 pha rắn và lỏng.

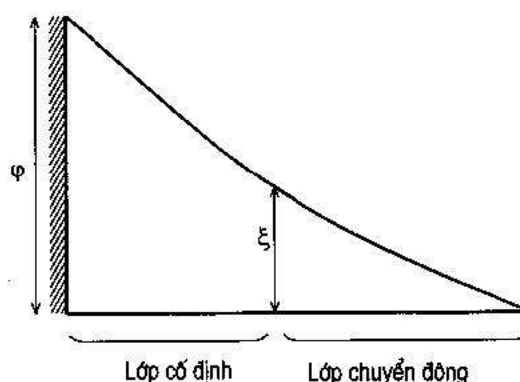
Điện thế xuất hiện giữa lớp cố định và lớp chuyển động gọi là thế điện động (ξ).

Qua đó nhận thấy rằng: giữa thế nhiệt động và thế điện động có sự khác nhau. Thế nhiệt động xuất hiện ở biên giới giữa bề mặt pha rắn và pha lỏng, còn thế điện động xuất hiện ở bề mặt phân chia giữa lớp cố định và lớp chuyển động (hình 4-7).

Thế điện động (ξ) và chiều dày lớp khuếch tán thay đổi theo nồng độ chất điện ly. Khi nồng độ chất điện ly trong môi trường phân tán càng lớn, các ion ở lớp chuyển động đi vào lớp cố định càng nhiều do đó thế điện động (ξ) càng giảm. Trạng thái của hệ keo khi $\xi = 0$ gọi là trạng thái đẳng điện.



Hình 4-6: Cấu trúc lớp điện tích kép



Hình 4-7: Thế điện động và thế nhiệt động

Thế điện động ξ có ý nghĩa lớn trong quá trình làm sạch nước. Ví dụ như khi phá huỷ các hệ phân tán nhờ các chất đông tụ, khi hạ thế điện động ξ đến giá trị tới hạn có nghĩa là đến trạng thái đẳng điện của các hạt keo, quá trình đông tụ sẽ đạt tới tối đa. Vì vậy thế điện động ξ dùng để đánh giá độ bền của hệ keo. Khi thế điện động ξ giảm độ bền của hệ keo cũng giảm.

4.4. KEO ƯA LỎNG VÀ KEO KỴ LỎNG

Theo sự tương tác giữa các hạt keo với dung môi hệ keo được chia thành hai loại:

- Loại keo tạo với dung môi thành một tổ hợp bền gọi là keo ưa lỏng.
- Loại keo không tạo với dung môi thành một tổ hợp bền gọi là keo kỵ lỏng.

Keo ưa lỏng khi ngưng kết tạo thành kết tủa đông tụ chứa một lượng lớn dung môi. Keo ưa lỏng bao gồm như tinh bột, thạch, axít silic... Còn keo kỵ lỏng kết tủa dưới dạng bột hoặc bông và hầu như không kéo theo dung môi. Keo kỵ lỏng bao gồm: kim loại, ôxít kim loại, hydrôxít kim loại.

Khi môi trường phân tán là nước, các keo đó được gọi là keo ưa nước và keo kỵ nước. Keo ưa nước và keo kỵ nước có những sự khác nhau:

- Keo ưa nước có độ nhớt lớn hơn so với dung môi nguyên chất, nhưng keo kỵ nước có độ nhớt không khác với dung môi.

- Keo ưa nước rất bền so với keo kỵ nước. Độ bền của keo ưa nước không những do keo đó tích điện cùng dấu mà còn do lớp vỏ hyđrát bao bọc, còn độ bền của keo kỵ nước chỉ phụ thuộc vào điện tích của nó.

- Quá trình đông tụ của keo ưa nước là quá trình thuận nghịch bởi vì keo ưa nước đã kết tủa khi tiếp xúc với dung môi thì phân tán trở lại thành keo hoà tan. Với keo kỵ nước thì không thể phân tán khi đã kết tủa để thành keo hoà tan nếu không có tác dụng của chất điện ly. Vì vậy quá trình đông tụ của keo kỵ nước là quá trình không thuận nghịch.

Chất điện ly làm cho các hạt keo tích điện, kết quả là các phân tử keo phân bố trong toàn thể tích dung môi tạo nên độ bền của keo. Quá trình này gọi là sự pép - ti hoá. Ví dụ đối với keo $Fe(OH)_3$ chất pép - ti hoá là $FeCl_3$.

Hệ keo có bề mặt phân chia và có năng lượng bề mặt, năng lượng này luôn có xu hướng giảm xuống, bởi vậy trong hệ keo luôn có xu hướng muốn diễn ra quá trình kết hợp các phân tử nhỏ thành các phân tử lớn để cho bề mặt phân chia của hệ giảm bớt đi. Vậy quá trình làm cho các hạt keo lớn lên, độ phân tán của chất hoà tan giảm gọi là quá trình đông tụ. Quá trình này được ứng dụng xử lý nước bằng phương pháp keo tụ.

4.5. SỰ HẤP PHỤ

4.5.1. Khái niệm

Keo là một hệ dị thể, vì kích thước hạt keo nhỏ nên pha phân tán của hệ keo có diện tích bề mặt lớn, tại đây xuất hiện năng lượng bề mặt. Sự có mặt năng lượng này ở các hạt keo là một trong những tính chất chính và ưu việt của hệ keo.

Khi các phân tử ở gần nhau một khoảng nhất định nào đó thì giữa chúng xuất hiện một lực hút. Lực hút này xuất hiện giữa thể rắn, lỏng, khí và trị số của lực này ở thể rắn lớn hơn so với thể lỏng, nhỏ hơn so với thể khí, đây là nguyên nhân của sự xuất hiện năng lượng bề mặt.

Vậy "*Quá trình hấp phụ là quá trình các bề mặt hút các chất khí, hơi, chất hoà tan nhờ năng lượng bề mặt*" hay nói cách khác: " *Hấp phụ là một hiện tượng bề mặt*"

Chất có khả năng hút bám chất khác trên bề mặt gọi là chất hấp phụ, còn chất bị hút bám gọi là chất bị hấp phụ.

Có 2 loại hấp phụ:

- Hấp phụ lý học xảy ra do lực hút giữa các phân tử (lực hút VanderWaals), hấp phụ lý học là quá trình thuận nghịch bởi vì một số phân tử bị hấp phụ tách ra khỏi chất hấp phụ đi vào môi trường. Hiện tượng này ngược với hiện tượng hấp phụ gọi là hiện tượng khử hấp phụ. Hấp phụ lý học có hiệu ứng nhiệt nhỏ.

- Hấp phụ hoá học xảy ra khi các phân tử của chất bị hấp phụ tác dụng hoá học với chất hấp phụ tạo thành hợp chất hoá học mới. Hấp phụ hoá học có hiệu ứng nhiệt lớn và chất bị hấp phụ khó bị khử hấp phụ.

Trong quá trình hấp phụ, cùng với các phân tử trong dung dịch các ion cũng bị hấp phụ. Sự hấp phụ các ion gọi là sự hấp phụ có cực. Ví dụ khi làm sạch nước bằng phương pháp trao đổi ion.

4.5.2. Hấp phụ trong môi trường nước

Trong nước, tương tác giữa một chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều so với môi trường khác như khí, rắn. Bởi vì trong hệ có ít nhất ba thành phần gây tương tác: nước - chất hấp phụ - chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào các yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa nước hoặc kỵ nước của chất hấp phụ.

Nước là dung môi phân cực, ở trạng thái lỏng các phân tử không tồn tại ở trạng thái biệt lập mà chúng tương tác, gắn kết với nhau thông qua liên kết hiđrô.

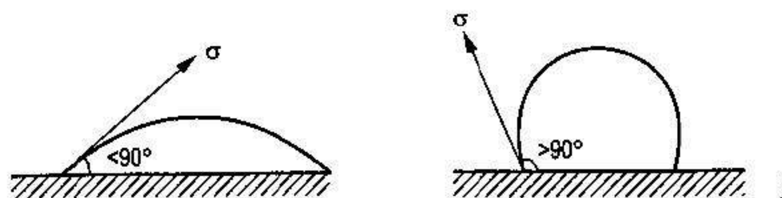
Độ hoà tan của các chất tuân theo nguyên tắc:

- Những chất có bản chất hoá học giống nhau thì hoà tan lẫn nhau.

- Những chất phân cực dễ hoà tan trong dung môi phân cực và ngược lại (Ví dụ: Các loại rượu vì có chứa nhóm OH phân cực dễ hoà tan trong nước, các hyđrôcacbon dễ hoà tan trong dầu).

- Độ hoà tan giảm khi phân tử lượng cao.

Tương tự như vậy các chất hấp phụ tương tác với chất tan và dung môi cũng theo quy tắc trên thể hiện qua tính thấm ướt bề mặt. Trong nước bề mặt chất rắn có độ phân cực cao tương tác tốt với nước nên góc thấm nước nhỏ hơn 90°. Còn các chất rắn có độ phân cực thấp có tính thấm ướt nhỏ, góc thấm ướt lớn hơn 90°. Vì vậy chất này được coi là kỵ nước:



Hình 4-8: Sự thấm ướt các bề mặt vật

Khả năng hấp phụ của chất tan (chất bị hấp phụ) lên chất hấp phụ trước hết phụ thuộc vào tính tương đồng giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ về độ phân cực: chất không phân cực (chất hữu cơ) hấp phụ tốt trên chất hấp phụ không phân cực (than hoạt tính) và ngược lại. Chất tan có độ phân cực cao hơn nước có thể hấp phụ tốt trên chất hấp phụ phân cực.

Sự hấp phụ các phân tử trung hoà không chỉ phụ thuộc vào tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà còn phụ thuộc vào tương tác của dung môi với chất hấp phụ, cặp tương tác nào mạnh hơn thì cặp khác ít có khả năng hấp phụ. Đặc điểm này không chỉ xảy ra giữa dung môi với chất bị hấp phụ mà còn đối với giữa các chất bị hấp phụ với nhau, nhất là trong nước tự nhiên luôn tồn tại đồng thời nhiều chất bị hấp phụ. Đối với một số chất bị hấp phụ có độ phân cực cao, ví dụ các ion kim loại hoặc một số dạng anion (SO_4^{2-} PO_4^{3-} ...) quá trình hấp phụ xảy ra do tương tác tĩnh điện thông qua lớp điện tích kép hay lớp khuếch tán chứa điện tích sắp xếp lần lượt các loại trái dấu nhau. Các ion hoặc các phân tử có độ phân cực lớn bị bao bọc bởi một lớp vỏ của các phân tử nước, độ lớn của các chất bị hấp phụ này ảnh hưởng nhiều đến khả năng hấp phụ của hệ do tương tác tĩnh điện. Với các ion cùng hoá trị thì loại có kích thước lớn sẽ hấp phụ tốt hơn do có độ phân cực cao hơn và lớp vỏ hydrát nhỏ hơn.

Ví dụ: $Li^+ < Na^+ < K^+$, $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$, $Cl^- < Br^- < NO^{3-} < I^-$...

Khả năng hấp phụ của các ion có hoá trị cao tốt hơn nhiều so với ion hoá trị thấp $K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$.

Chất hấp phụ trong môi trường nước cũng mang điện tích, điện tích thay đổi đến khi pH của môi trường thay đổi. Tại pH bằng điểm đẳng điện thì điện tích bề mặt chất rắn bằng không. Mật độ điện tích càng lớn khi điểm pH của hệ càng cách xa điểm đẳng điện.

So với quá trình hấp phụ trong pha khí, vận tốc hấp phụ trong nước xảy ra chậm hơn là do quá trình chuyển khối khuếch tán chậm. Trong nước không chỉ tồn tại các quá trình hoá học, lý học mà còn cả quá trình sinh học làm ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý nước. Ví dụ: Khi sử dụng than để loại bỏ chất hữu cơ trong nước, trên bề mặt than sẽ giữ lại một số loại vi sinh vật, chúng tiêu thụ chất hữu cơ đã bị hấp phụ trên than cho quá trình trao đổi chất và phát triển. Do đó than hấp phụ được nhiều chất hữu cơ hơn khả năng của nó, mặt khác nếu chúng phát triển quá nhanh tạo thành lớp màng sinh học bao bọc quanh than làm mất tác dụng hấp phụ của than.

4.5.3. Ứng dụng của sự hấp phụ

Nhờ sự hấp phụ người ta đã làm sạch được khí và dung dịch khỏi tạp chất bẩn hoặc các tạp chất không có lợi. Ví dụ khi dùng than hoạt tính trong mặt nạ phóng độc, quá trình làm trong nước và khử màu của dung dịch.

Quá trình hấp phụ còn được dùng để tách bất cứ một sản phẩm quý nào ở dạng tạp chất trong không khí hay trong nước. Ví dụ tách phenol ra khỏi nước nhờ than, tách hơi của các chất hoà tan quý: benzen, axeton ra khỏi không khí nhờ silicatgel. Sau đó tách các chất bị hấp phụ ra dạng tự do bằng phương pháp khử hấp phụ.

Để loại bỏ các hạt cặn bẩn lớn nhỏ trong nước thiên nhiên, các quá trình làm sạch bằng phương pháp keo tụ hay lọc đều liên quan đến quá trình hấp phụ.

Quá trình hấp phụ còn đóng vai trò quan trọng trong quá trình làm sạch nước thải bằng phương pháp sinh học. Trong bất cứ một công trình làm sạch nào thì giai đoạn đầu là giai đoạn hấp phụ các chất bẩn và chỉ ở giai đoạn sau mới là giai đoạn khoáng hoá (phân huỷ).

Quá trình làm mềm và làm ngọt nước bằng phương pháp trao đổi ion dựa trên cơ sở hấp phụ trao đổi.

4.6. CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN LỎNG

4.6.1. Huyền phù

Trong hệ phân tán thô nếu pha phân tán là chất rắn và môi trường phân tán là chất lỏng được gọi là huyền phù. Quá trình tách các huyền phù dưới tác dụng của trọng lực gọi là quá trình lắng hay kết tủa.

Kích thước hạt trong hệ huyền phù dao động trong phạm vi từ 1.10^{-4} đến 1mm. Nếu các hạt đều có cùng kích thước hệ được gọi là đơn phân tán. Nếu các hạt có kích thước khác nhau từ nhỏ đến lớn gọi là đa phân tán.

Đối với hệ đơn phân tán thì quá trình lắng các hạt tuân theo định luật Stoke: *"Ở nhiệt độ nhất định, vận tốc lắng của các hạt tỉ lệ với bình phương của đường kính hạt"*.

Định luật này được biểu diễn bằng công thức sau:

$$v = \frac{1}{18}\frac{\varsigma_1 - \varsigma_2}{\eta}.d^2.g \qquad (4\text{-}4)$$

trong đó:

V- vận tốc lắng của các hạt (cm/s);

ς_1- tỉ trọng của các hạt (g/cm^3);

ς_2- tỉ trọng của chất lỏng (g/cm^3);

η- hệ số độ nhớt (g/cm);

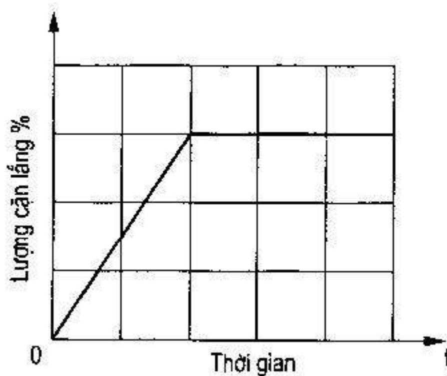
d- đường kính của hạt (cm);

g- gia tốc trọng trường (cm/s^2).

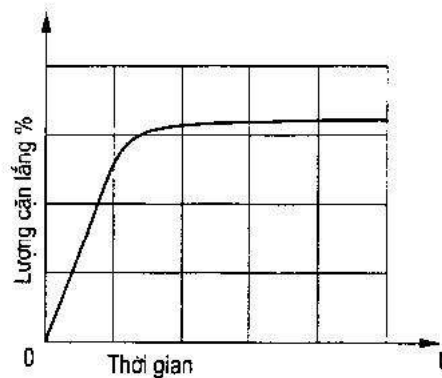
Hệ đơn phân tán quan hệ giữa vận tốc lắng các hạt và thời gian tỉ lệ thuận với nhau được thể hiện bằng đường thẳng nghiêng với trục hoành, đến một điểm nào đó đường thẳng sẽ gãy khúc và đi song song với trục hoành. Điểm này tương ứng với sự lắng hoàn toàn của các hạt huyền phù (hình 4-9).

Đối với hệ đa phân tán thì vận tốc lắng không tỉ lệ với thời gian mà quan hệ này được thể hiện bằng đường cong. Đường cong cho thấy rằng lượng huyền phù lắng lúc đầu là các hạt có kích thước lớn (độ dốc lớn), sau đó là hạt có kích thước nhỏ (độ dốc nhỏ) (hình 4-10).

Tác dụng của các chất điện ly đến vận tốc lắng của hệ phân tán thô tương tự như tác dụng của chúng đến vận tốc đông tụ của dung dịch keo.



Hình 4-9: Đường cong lắng của hệ đơn phân tán



Hình 4-10: Đường cong lắng của hệ đa phân tán

4.6.2. Nhũ tương

Nhũ tương là hệ phân tán thô trong đó môi trường phân tán và pha phân tán đều ở trạng thái lỏng. Điều kiện cần thiết để có nhũ tương là cả hai chất lỏng phải không hoà tan trong nhau hoặc hoà tan có hạn vào nhau.

Để cho hệ nhũ tương bền, người ta bổ sung thêm các chất hấp phụ trên bề mặt phân chia giữa hai pha và làm giảm sức căng bề mặt. Những chất đó gọi là chất nhũ hoá.

Theo tính chất của pha phân tán và môi trường phân tán, nhũ tương được chia thành:

- Nhũ tương loại I: là nhũ tương của chất lỏng không phân cực trong chất lỏng phân cực (ví dụ: dầu trong nước).

- Nhũ tương loại II: là nhũ tương của chất lỏng phân cực trong chất lỏng không phân cực (ví dụ nước trong dầu).

Theo nồng độ pha phân tán nhũ tương được chia ra:

- Nhũ tương loãng là các nhũ tương chứa khoảng 0,1% chất phân tán, các hạt chất lỏng có đường kính vào khoảng 10^{-5}cm.

- Nhũ tương đậm đặc là các nhũ tương chứa một lượng chất phân tán đạt tới 74% về thể tích, các hạt có kích thước khá lớn có thể nhìn thấy bằng kính hiển vi thông thường.

- Nhũ tương rất đậm đặc: có hàm lượng chất phân tán lớn hơn 74% về thể tích, các giọt của pha phân tán bị biến dạng thành các khối đa diện phân cách nhau bởi các màng của môi trường phân tán.

Cũng như hệ keo nhũ tương không bền vững vì có năng lượng bề mặt tự do dư trên bề mặt phân chia.

Trong tự nhiên cũng như trong kỹ thuật nhũ tương có giá trị rất lớn:

- Nhũ tương tự nhiên có nhiều ở sản phẩm động thực vật, đó là nhựa cây cao su, sữa các loại động vật.

- Trong nông nghiệp thuốc trừ sâu, diệt cỏ khi sử dụng thường ở dạng nhũ tương.

- Trong xây dựng nhũ tương cũng có ý nghĩa lớn khi chế tạo vật liệu xây dựng như: sơn, nhựa đường.

- Nhũ tương cũng được ứng dụng để làm sạch nước thải. Ví dụ như để loại chất bẩn ra khỏi nước nhờ một chất lỏng khác, chất lỏng đó không được hoà tan với nước, còn chất bẩn thì hoà tan trong chất lỏng này tốt hơn trong nước.

4.6.3. Bọt

Các hệ phân tán thô có nồng độ cao trong đó pha phân tán là chất khí và môi trường phân tán là chất lỏng được gọi là bọt. Các bọt khí trong hệ có kích thước cỡ mm trong một số trường hợp có cỡ cm. Chất khí trong hệ rất đậm đặc và dư thừa sẽ ép lên nhau do đó các bóng khí trong bọt sẽ mất dạng hình cầu và trở thành những tế bào hình đa diện có vách là những màng chất lỏng của môi trường phân tán rất mỏng. Các màng của bọt thường có màu do sự nhiễu sự ánh sáng, điều đó chứng tỏ bề dày của màng bằng bước sóng của ánh sáng thường.

Do hạt bao gồm các tế bào đa diện có cấu tạo kiểu tổ ong. Kích thước của bóng khí và sự sắp xếp các bóng đó liền vào nhau trong bọt làm cho chúng không có chuyển động Brao nữa, ngoài ra do cấu tạo đặc biệt các bọt bền vững, có một độ cứng và một độ bền cơ học nào đó.

Các loại bọt được tạo thành bằng cách phân tán khí trong chất lỏng khi có mặt chất làm bền - chất đó gọi là chất tạo bọt kèm theo khuấy cơ học.

Trong nhiều trường hợp sự tạo thành bọt và bọt có ý nghĩa thực tế lớn. Bọt thường dùng trong quá trình tuyển nổi để làm giàu quặng. Bọt là yếu tố quan trọng trong việc cứu hoả. Bọt cũng sử dụng để chế tạo vật liệu cách âm, cách nhiệt, bê tông xốp...

Phương pháp tuyển nổi còn áp dụng để làm sạch nước thải công nghiệp khi loại bỏ các chất không hoà tan, chất hoạt động bề mặt của nước thải.

Chương 5

CÁC QUÁ TRÌNH ÔXI HOÁ KHỬ

5.1. PHẢN ỨNG ÔXI HOÁ KHỬ

5.1.1. Khái niệm chung

Phản ứng ôxi hoá khử có ý nghĩa lý thuyết và thực tế rất lớn. Những quá trình này là nguyên nhân của nhiều hiện tượng xảy ra trong hoá học, sinh học và kĩ thuật... Ví dụ hiện tượng ôxi hoá khử là cơ sở của quá trình luyện quặng thành kim loại, quá trình thủy phân muối, mạ điện ....

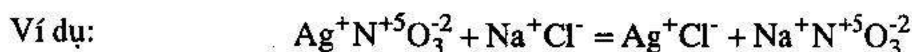
Phản ứng ôxi hoá khử cũng là cơ sở của nhiều phương pháp làm sạch nước thiên nhiên và nước thải. Các phương pháp đó là: làm sạch nước thải bằng sinh vật để phân huỷ các chất hữu cơ nhờ ôxi của không khí; khử sắt và mangan trong nước; khử trùng nước.

Phản ứng ôxi hoá khử là cơ sở để phân tích nước thiên nhiên và nước thải như: xác định nồng độ ôxi hoà tan trong nước; độ ôxi hoá; hàm lượng sắt và mangan... và các chất khác có trong nước.

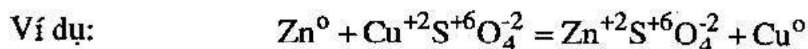
5.1.2. Phản ứng ôxi hoá khử

Tất cả các phản ứng hóa học xảy ra trong tự nhiên có thể chia làm 2 loại:

- Các phản ứng không có sự thay đổi số ôxi hoá của các nguyên tố tham gia phản ứng (hoá trị của các nguyên tố tham gia vào phản ứng không thay đổi trong quá trình phản ứng).


Ví dụ: $$Ag^{+}N^{+5}O_3^{-2} + Na^{+}Cl^{-} = Ag^{+}Cl^{-} + Na^{+}N^{+5}O_3^{-2}$$

- Các phản ứng có sự thay đổi số ôxi hoá của các nguyên tố tham gia phản ứng (có sự thay đổi hoá trị của các nguyên tố có hoạt tính điện tử tham gia trong phản ứng).


Ví dụ: $$Zn^{o} + Cu^{+2}S^{+6}O_4^{-2} = Zn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + Cu^{o}$$

Loại phản ứng thứ hai này chính là các phản ứng ôxi hoá khử. Nguyên nhân gây nên sự thay đổi số ôxi hoá của các nguyên tố hoá học trong các phản ứng này theo thuyết cấu tạo nguyên tử là có sự trao đổi điện tử (electron) giữa các nguyên tử của những nguyên tố tham gia phản ứng.

Trong phản ứng giữa Zn và $CuSO_4$ có sự trao đổi điện tử giữa các nguyên tử Zn và Cu:

Mỗi nguyên tử Zn cho đi 2 điện tử, còn mỗi nguyên tử Cu nhận 2 điện tử.

Như vậy mỗi phản ứng ôxi hoá khử bao gồm 2 quá trình xảy ra đồng thời:

- Quá trình cho điện tử được gọi là quá trình ôxi hoá.

Ví dụ như quá trình ôxi hoá kẽm: $Zn^0 - 2e \rightleftarrows Zn^{+2}$

- Quá trình nhận điện tử được gọi là quá trình khử.

Ví dụ như quá trình khử đồng: $Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu^0$

Và hai chất có mặt đồng thời:

- Chất cho điện tử được gọi là chất khử hay chất bị ôxi hoá (ví dụ: Zn).
- Chất nhận điện tử được gọi là chất ôxi hoá hay chất bị khử (ví dụ: $CuSO_4$).

5.2. THẾ ĐIỆN CỰC

Một phản ứng ôxi hóa khử có thể xảy ra hay không hoặc đạt mức độ cân bằng nào đó phụ thuộc vào thế năng ôxi hóa khử của cặp chất ôxi hóa và chất khử, tức là khả năng cho và nhận điện tử giữa chúng. Khả năng trao đổi điện tử được đánh giá thông qua đại lượng thế điện cực của một chất. Thế điện cực của một chất được xác định cho phản ứng khử. Kí hiệu là E.

Những đại lượng thế điện cực đang sử dụng không phải là đại lượng thế hiệu thực của điện cực mà chỉ là những đại lượng quy ước đặc trưng cho thế hiệu của các điện cực. Đại lượng quy ước này xác định dựa trên việc so sánh với thế điện cực của điện cực hiđrô tiêu chuẩn lấy bằng không ($E_H = 0$).

Vậy *"Thế điện cực tiêu chuẩn của một điện cực là đại lượng bằng thế hiệu của nó so với điện cực hiđrô tiêu chuẩn"* ký hiệu là E_0.

Ở điều kiện không phải là điều kiện tiêu chuẩn thế điện cực của một chất được xác định theo phương trình Nerst:

$$E = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{C_{ox}}{C_{kh}} \quad (V) \qquad (5\text{-}1)$$

trong đó:

E_0- thế điện cực tiêu chuẩn (V);

R - hằng số khí R = 8,31 (J/mol.độ);

T - nhiệt độ tuyệt đối T = 273 + 25 (^{0}K);

F - số Faraday F = 96500 (Culông);

n - số điện tử trao đổi;

C_{ox}- tích nồng độ các chất tham gia dạng ôxi hoá (ion-g/l);

C_{kh}- tích nồng độ các chất tham gia dạng khử (ion-g/l).

Khi thay các trị số trên vào (5-1) sẽ được:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{C_{ox}}{C_{kh}} \ (V) \qquad (5\text{-}2)$$

Từ phương trình (5-2) nếu $C_{0x} = C_{kh} = 1$ thì $E = E_0$. Do đó *'Thế điện cực tiêu chuẩn là thế điện cực của các quá trình điện cực đã cho khi nồng độ (hay tổng quát hơn là hoạt độ) các chất tham gia quá trình điện cực bằng 1 đơn vị".*

Thế điện cực tương ứng với các quá trình điện cực tổng quát nêu trên còn được gọi là thế ôxi hoá khử hoặc đơn giản là thế ôxi hoá.

Các phản ứng ôxi hóa khử có thể xếp theo trình tự nhất định theo giá trị thế ôxi hoá - khử tiêu chuẩn (E_0)

Bảng 5-1: Thế ôxi hoá - khử tiêu chuẩn của một số cặp ôxi hoá - khử

(Nhiệt độ 25 °C và áp suất 1 at)

Dạng khử	Dạng ôxi hoá	Kí hiệu	E_0
K	K^+	K^+/K	-2,9240
Ca	Ca^{2+}	Ca^{2+}/Ca	-2,8660
Na	Na^+	Na^+/Na	-2,7140
Mg	Mg^{2+}	Mg^{2+}/Mg	-2,3663
Mn	Mn^{2+}	Mn^{2+}/Mn	-1,1790
SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} / SO_3^{2-}	-0,58
Fe	Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe	-0,44
Fe	Fe^{3+}	Fe^{3+}/Fe	-0,037
H_2	H^+	H^+/H_2	-0,000
I^-	I_2	I_2/I^-	+0,54
MnO_2	MnO_4^-	MnO_4^- / MnO_2	+0,57
Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77
Cl^-	Cl_2	Cl_2/Cl^-	+1,36
F^-	F_2	F_2/F^-	+3,03

Thế ôxi hoá khử cho phép xác định khả năng tồn tại của các hợp chất trong môi trường nhất định. Ví dụ trong nước đã có ôxi hoà tan thì không thể có H_2S, SO_4^{2-} ... và các chất khác có thế ôxi hoá khử nhỏ hơn.

Trị số tuyệt đối của thế ôxi hoá khử càng lớn thì tính chất ôxi hoá càng mạnh và tính khử của dạng khử càng yếu. Ví dụ thế khử tiêu chuẩn của fluor: $E_{0F_2/F} = 3,03$ vì vậy fluor là chất ôxi hoá mạnh.

Khi có sự thay đổi nhiệt độ, độ pH của dung dịch, nồng độ của các chất tham gia và một số nhân tố khác nữa thì đại lượng thế điện cực cũng thay đổi.

Trong điều kiện nhất định đặc tính ôxi hoá - khử có thể xác định theo tỉ số giữa nồng độ phân tử hay ion của dạng ôxi hoá với dạng khử của một chất bất kì nào trong môi trường. Vì vậy khi thiết lập cân bằng động hoá lý trong một hệ thống xuất hiện có tỉ số sau. Ví dụ:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}}; \qquad E_{S/S^{2-}} = \frac{C_S}{C_{S^{2-}}}; \qquad E_{H^+/H} = \frac{C_{H^+}}{C_H}$$

Thực tế hay dùng tỉ số giữa nồng độ ion hiđrô và nồng độ phân tử hiđrô.

Thế ôxi hoá khử (E_h) đối với cặp này có dạng:

$$E_h = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^2_{H^+}}{C_{H_2}} \quad (V) \qquad (5\text{-}3)$$

trong đó:

E_0- thế ôxi hoá khử của hiđrô $E_0 = 0$;

n- số điện tử trao đổi n = 2.

Phương trình (6-3) được viết thành:

$$E_h = 0,29 \lg \frac{C^2_{H^+}}{C_{H_2}} \quad (V) \qquad (5\text{-}4)$$

Thay $pH = -\lg C_{H^+}$ và $\pi H_2 = -\lg C_{H_2}$ ta có:

$$E_h = 0,29.(\pi H_2 - 2pH) \qquad (5\text{-}5)$$

Rút ra:

$$\pi H_2 = \frac{E_h}{0,029} + 2pH \qquad (5\text{-}6)$$

Đại lượng πH_2 biểu thị nồng độ các chất khí hoà tan trong môi trường. Vì vậy dựa vào πH_2 có thể biết được chế độ ôxi hoá khử của nước trong các nguồn nước, các loại bùn, pha rắn, pha lỏng trong thiết bị làm sạch. Bùn có hàm lượng chất hữu cơ lớn nên có E_h và πH_2 nhỏ nhất và ở đây quá trình yếm khí chiếm ưu thế.

Các vi sinh vật kị khí bắt buộc cơ thể phát triển ở giá trị πH_2 rất thấp $\pi H_2 \leq 8$ - 10. Các vi sinh vật hiếu khí bắt buộc $\pi H_2 = 10$ - 30. Còn các vi sinh vật kị khí và hiếu khí tuỳ tiện $\pi H_2 = 0$ - 30. Các giá trị $\pi H_2 > 30$ không có lợi cho sự sinh sản của vi sinh vật.

Nước ngọt có thế ôxi hoá khử rất lớn và trị số E_h giảm khi hàm lượng muối tăng. Đối với nước ngầm trị số E_h luôn thấp hơn so với nước mặt bởi vì trong nước ngầm luôn chứa các ion dạng khử, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử được tạo thành.

Chương 6

THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT NƯỚC THIÊN NHIÊN

6.1. NGUỒN NƯỚC VÀ PHÂN LOẠI NGUỒN NƯỚC

Để cung cấp nước sạch phục vụ cho sản xuất và sinh hoạt, có thể khai thác các nguồn nước thiên nhiên đó là nước mặt và nước ngầm. Nước thiên nhiên luôn có chứa một lượng chất hữu cơ, chất khoáng ở dạng hoà tan hay huyền phù nào đó. Những chất này có trong khí quyển, ở đất khi có mưa kéo theo vào sông hồ hoặc do cơ thể động thực vật bị tiêu diệt trong quá trình sinh tồn.

Nước ngầm ít chịu ảnh hưởng của các yếu tố tác động của con người. Nước ngầm không có cặn lơ lửng, số lượng vi sinh vật ít mà chủ yếu chứa nhiều chất hoà tan.

Đối với nước mặt chịu nhiều ảnh hưởng của các yếu tố tự nhiên, nguồn gốc xuất xứ, điều kiện môi trường xung quanh và tác động của con người nên nước mặt có nhiều cặn lơ lửng, nhiều chất hoà tan và số lượng vi sinh vật cũng nhiều hơn.

Theo phương pháp sử dụng nước thiên nhiên được chia ra:

- Nước ăn uống.
- Nước sản xuất.
- Nước chữa bệnh.

Theo nguồn gốc của nước được chia ra:

- Nước mưa.
- Nước ngầm.
- Nước mặt.

Theo tính chất của tạp chất chia ra:

- Nước mặn.
- Nước ngọt.
- Nước cứng.
- Nước có màu.
- Nước có mùi.

Thành phần của nước thiên nhiên thường thay đổi theo thời gian. Các chất khoáng, chất hữu cơ ở dạng huyền phù trong nước sẽ dần bị lắng xuống dưới tác dụng của trọng lực. Một phần các chất đó là thức ăn cho các loài động vật trong nước, một phần do các

quá trình hoá học và sinh hoá trong nước đã phân huỷ các chất đó. Sự tạo thành keo hydrô sắt, mangan, nhôm cũng làm thay đổi thành phần của nước.

6.2. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA NƯỚC THIÊN NHIÊN

6.2.1. Các chỉ số lý học

6.2.1.1. Nhiệt độ

Nhiệt độ của nước là đại lượng phụ thuộc vào khí hậu và điều kiện môi trường. Đối với nước ngầm nhiệt độ không bị ảnh hưởng của thời tiết, nên nhiệt độ ổn định. Còn nước mặt nhiệt độ thay đổi trong một giới hạn rộng. Nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng không nhỏ đến quá trình xử lý nước và nhu cầu tiêu thụ.

Ở Việt Nam nguồn nước mặt ở miền Bắc nhiệt độ nước dao động lớn từ (14°C - 34°C), ở miền Nam nhiệt độ nước ổn định hơn (26°C - 29°C). Còn nước ngầm nhiệt độ ổn định trong cả năm (24°C - 27°C).

6.2.1.2. Độ màu

Nước sạch không màu khi lớp nước mỏng, màu xanh khi lớp nước dày. Còn những màu khác là do trong nước có các tạp chất hoà tan và huyền phù. Các tạp chất này có trong đất mà nước tiếp xúc hoặc do nhiễm bẩn nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Ngoài ra nước có màu do sự phát triển của thuỷ sinh.

Độ màu biểu kiến của nước thường do các chất huyền phù tạo ra và dễ dàng loại bỏ bằng phương pháp lọc.

Màu thực của nước do các chất hoà tan gây ra, để loại bỏ màu thực phải dùng các biện pháp hoá lý kết hợp.

Đơn vị đo độ màu thường dùng là độ theo thang màu của hỗn hợp Platin - Côban (Pt.Co).

6.2.1.3. Độ đục

Nước thiên nhiên bị đục vì trong nước có các chất không hoà tan có nguồn gốc vô cơ, hữu cơ và các sinh vật. Nước là môi trường truyền ánh sáng tốt, khi trong nước có chứa các chất trên thì khả năng truyền ánh sáng giảm đi. Nước có độ đục lớn chứng tỏ có nhiều cặn bẩn.

Đơn vị đo độ đục là NTU hoặc FTV (NTU = FTV). Bởi vì phương pháp xác định độ đục là phương pháp đo quang, trên cơ sở so sánh với nồng độ chất chuẩn pôlyme formazin, phương pháp này còn gọi là Nefelometry. Nước được gọi là trong khi độ đục nhỏ hơn 10NTU.

6.2.1.4. Mùi

Nước có mùi là do trong nước có chứa các hợp chất hữu cơ, hợp chất vô cơ gây ra. Một số chất vô cơ điển hình gây mùi là: Sắt có mùi tanh, sunfua hiđrô (H_2S) có mùi trứng thối, clo dư có mùi hắc... Còn các hợp chất hữu cơ gây mùi phong phú hơn đặc biệt

là họ chất phenol và dẫn xuất clo của chúng như clophenol, một số chất hữu cơ gây mùi là do quá trình phân huỷ động, thực vật hay từ nước thải.

6.2.1.5. Vị

Nước có vị là do trong nước có muối khoáng, tuỳ theo thành phần và hàm lượng muối khoáng người ta phân biệt thành 4 loại vị: mặn, đắng, chua, ngọt. Còn những loại vị khác cảm thấy được gọi là dư vị.

6.2.1.6. Độ dẫn điện

Đại lượng đặc trưng cho hàm lượng muối hoà tan khi muối này phân ly thành các ion được gọi là độ dẫn điện.

Độ dẫn điện là đại lượng nghịch đảo của điện trở, đơn vị là µm/cm. Nước sạch hầu như không dẫn điện. Nước có độ dẫn điện cao hay thấp đều có tác động bất lợi cho con người. Nước sinh hoạt phù hợp cho việc sử dụng khi độ dẫn điện không vượt quá 500µm/cm. Nước có độ dẫn điện > 700µm/cm được coi là nước khoáng.

6.2.2. Các chỉ số hoá học

6.2.2.1. Các chất khí hoà tan

a) Ôxi hoà tan

Hàm lượng ôxi hoà tan trong nước phụ thuộc vào các yếu tố như: áp suất, nhiệt độ, đặc tính nguồn nước. Các nguồn nước mặt do có mặt thoáng tiếp xúc trực tiếp với không khí nên thường có hàm lượng ôxi hoà tan cao, ngoài ra sự quang hợp và hô hấp của sinh vật trong nước cũng làm thay đổi hàm lượng ôxi hoà tan trong nước. Nước ngầm thường có hàm lượng ôxi hoà tan thấp là do không tiếp xúc với không khí, mặt khác do các phản ứng ôxi hoá khử xảy ra trong lòng đất đã tiêu thụ một phần ôxi.

Ôxi hoà tan trong nước là chỉ tiêu quan trọng đặc trưng chất lượng nước, lượng ôxy hoà tan lớn chất lượng nước tốt, lượng ôxi hoà tan nhỏ nước đã bị ô nhiễm.

b) Sunfua hiđrô (H_2S)

Sunfua hiđrô trong điều kiện bình thường ở trạng thái khí không màu và rất độc, có mùi trứng thối. Độ hoà tan trong nước rất thấp và có tính chất của một axít yếu. Trong môi trường axít và trung tính ($pH \leq 7$) tồn tại dưới dạng H_2S và HS^-, trong môi trường kiềm ($pH > 7$) tồn tại chủ yếu ở dạng S^{2-}.

H_2S được hình thành chủ yếu trong môi trường yếm khí do kết quả của quá trình phân huỷ các hợp chất hữu cơ có trong nước hoặc do phản ứng thuỷ phân sunfit.

H_2S hoà tan trong nước gây ra mùi khó chịu và nước có tính ăn mòn khi tiếp xúc với đường ống và thiết bị bằng kim loại.

6.2.2.2. Độ ôxy hoá

Để ôxi hoá các chất hữu cơ và một số chất vô cơ dễ bị ôxi hoá trong nước cần phải dùng một lượng ôxi hoá với điều kiện phản ứng cụ thể. Lượng chất ôxi hoá tiêu hao trong quá

trình ôxi hoá ứng với lượng chất hữu cơ có thể ôxi hoá trong điều kiện đó và được quy đổi thành lượng ôxi tương ứng. Lượng ôxi tương ứng đó được gọi là độ ôxi hoá.

Độ ôxi hoá của nước thiên nhiên dao động trong giới hạn lớn từ 3 mg (O_2)/l đối với nước ngầm, đến 60 mg (O_2)/l đối với nước mặt, nếu nguồn nước bị nhiễm bẩn thì độ ôxi hoá càng lớn.

Chất ôxi hoá thường dùng để xác định chỉ tiêu độ ôxi hoá là $KMnO_4$. Trị số của độ ôxi hoá có thể tính theo lượng mg $(KMnO_4)$/l hoặc mg (O_2)/l. (1 mg $(KMnO_4)$/l tương ứng với 0,253 mg (O_2)/l).

6.2.2.3. Độ cứng

Độ cứng của nước là đại lượng biểu thị hàm lượng các ion canxi và magiê có trong nước. Nguồn gốc của ion Ca^{2+}, Mg^{2+} trong nước thiên nhiên là do quá trình phong hoá đá vôi ($CaCO_3$) và đôlômít ($MgCO_3$) bởi khí CO_2. Căn cứ vào các loại muối của canxi và của magiê trong nước, người ta phân ra các loại độ cứng khác nhau.

Độ cứng toàn phần biến thị bằng tổng nồng độ các muối canxi, muối magiê có trong nước và được xác định theo công thức:

$$C_0 = \frac{C_{Ca^{2+}}}{20,04} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{12,16}, \quad mg.đl/l$$

trong đó : $C_{Ca^{2+}}$, $C_{Mg^{2+}}$ - nồng độ Ca^{2+}, Mg^{2+} (mg/l)

- Độ cứng tạm thời là một phần của độ cứng toàn phần bị mất đi sau khi đun sôi ở áp suất khí quyển trong một thời gian xác định. Độ cứng tạm thời do các muối bicacbonnát gây nên:



$$Ca(HCO_3)_2 \overset{t^o}{=} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Ví dụ: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$

- Độ cứng vĩnh cửu là một phần của độ cứng toàn phần còn lại sau khi đun sôi nước ở áp suất khí quyển trong một thời gian xác định. Đó là các muối còn lại của canxi và magiê:

Ví dụ: $CaCO_3$, $CaSO_4$, $MgCO_3$, $MgSO_4$...

- Độ cứng cacbonnát là một phần của độ cứng toàn phần được biểu thị bằng tổng nồng độ các muối bicacbonnát, cacbonnát của canxi và magiê.

Ví dụ: $Ca(HCO_3)_2$, $MgCO_3$.

- Độ cứng không cacbonnát là một phần của độ cứng toàn phần, là hiệu số của độ cứng toàn phần và độ cứng cacbonnát. Đó là các muối $CaSO_4$, $MgCl_2$...

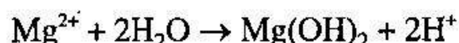
- Nếu dùng nước cứng cho sinh hoạt và công nghiệp gây ra các hiện tượng:

+ Khi giặt sẽ tiêu tốn xà phòng vì các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} phản ứng với các axit béo tạo thành các hợp chất khó hoà tan như: $Ca(C_{15}H_{31}COO)_2$ hoặc $Mg(C_{15}H_{31}COO)_2$...

+ Vải sẽ mau hỏng vì các sợi vải hấp thụ các muối không tan nên làm sợi vải bị giòn.

+ Dùng nước cứng, các thực phẩm sẽ bị giảm chất bổ.

+ Làm tăng sự ăn mòn nồi hơi và các thiết bị trao đổi nhiệt bởi vì khi thủy phân muối magiê thì nồng độ H^+ trong dung dịch tăng lên:



$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H^+$$

+ Để lại trên bề mặt các thiết bị trao đổi nhiệt cặn lắng làm giảm độ truyền nhiệt của thiết bị, làm tiêu hao năng lượng.

- Đơn vị đo độ cứng hiện nay ở mỗi nước sử dụng đơn vị đo riêng:

+ Độ Đức (°H): 1°H = 10 mg CaO có trong 1 lít nước.

+ Độ Pháp (°F): 1°F = 10 mg $CaCO_3$ có trong 1 lít nước.

+ Độ Anh (°E): 1°E = 10 mg $CaCO_3$ có trong 0,7 lít nước.

+ Độ Mỹ (°A): 1°A = 1 mg $CaCO_3$ có trong 1 lít nước.

+ Độ Nga (°R): 1°R = 1 mg-đl Ca^{2+} hoặc Mg^{2+} có trong 1 lít nước.

Đối với Việt Nam đơn vị đo độ cứng là mg-đl/l trong đó 1 mg-đl của độ cứng tương đương với 20,04 mg/l Ca^{2+} hoặc 12,16 mg/l Mg^{2+}. Đổi ra độ Đức 1 mg-đl/l = 2,8°H. Tuỳ theo giá trị của độ cứng nước được chia thành các nhóm:

Rất mềm:	$C < 4,2$°H.
Nước mềm:	$4,3 < C < 8,4$°H.
Nước cứng trung bình:	$8,4 \le C < 12$°H.
Nước cứng cho phép:	$12 \le C < 18$°H.
Nước cứng:	$18 \le C < 30$°H.
Nước rất cứng:	$C > 30$°H.

6.2.2.4. Ion sunphát, ion clo và ion photphat

a) Ion sunphát (SO_4^{2-})

Ion sunphát (SO_4^{2-}) trong nước có nguồn gốc khoáng chất hoặc nguồn gốc hữu cơ. Sunphát là hợp chất ít độc hại, tuy nhiên với hàm lượng cao có thể gây bệnh về đường ruột mất nước, gây vị khó chịu khi sử dụng và có tính xâm thực đối với bê tông.

b) Ion clorua (Cl^-)

Clo tồn tại trong nước ở dạng ion (Cl^-). Ion clo(Cl^-) không độc hại, nhưng với hàm lượng cao khoảng 250 mg/l làm cho nước có vị mặn. Clorua (Cl^-) thâm nhập vào nước qua sự hoà tan các muối khoáng hoặc quá trình phân huỷ các hợp chất hữu cơ. Nồng độ clorua trong nước cao nói lên sự giảm sút chất lượng nước, nếu sử dụng có hại cho sức khoẻ và cũng có tính xâm thực đối với bê tông.

c) Ion photphat (PO_4^{3-})

Khi nguồn nước bị nhiễm bẩn phân rác và các hợp chất hữu cơ, trong quá trình phân huỷ sinh hoá các chất đó sẽ giải phóng ra ion photphat (PO_4^{3}). Photphat (PO_4^{3}) ít độc, trong nước có PO_4^{3-} chứng tỏ nguồn nước đã nhiễm bẩn các chất hữu cơ do các nguồn nước thải.

6.2.2.5. Ion Iôđ và ion fluor

a) Iôđua (I^-)

Ion Iôđ (I^-) Iôđua có đa số trong các nguồn nước thiên nhiên với hàm lượng rất nhỏ. Nước ăn uống thiếu iôđua sẽ gây ra bệnh biếu cổ, bệnh ở tuyến giáp. Ngược lại nếu quá nhiều cũng gây ảnh hưởng có hại đến sức khỏe con người. Vì vậy việc tăng hàm lượng Iôđ trong nước ăn uống chưa được áp dụng, phương pháp phòng bệnh thiếu Iôđ tốt nhất là tăng lượng Iôđ trong muối ăn.

b) Fluorua (F^-)

Ion fluor (F^-) - Fluorua thường có trong các nguồn nước thiên nhiên với hàm lượng nhất định. Hàm lượng fluor trong nước ngầm lớn hơn so với hàm lượng fulor trong nước mặt. Hàm lượng đó là có thể tới 10 mg/l đối với nước ngầm (miền Trung Việt Nam), và 1,5 mg/l đối với nước mặt.

Fluor có trong nước thường là do vùng đất có chứa quặng apatít và tồn tại dưới dạng CaF_2 và MgF_2. Các hợp chất của fulor ít hoà tan nhưng không lắng đọng trong quá trình xử lý nước. Hàm lượng fulor trong nước ăn uống tốt nhất là từ 0,7 - 1,5 mg/l với hàm lượng này có tác dụng chống sâu răng, giảm quá trình xơ cứng động mạch và thúc đẩy quá trình phát triển xương. Nếu hàm lượng fulor nhỏ (< 0,7 mg/l) sẽ gây ra bệnh hoại men răng, hàm lượng fulor lớn (> 1,5 mg/l) dẫn tới bệnh đốm và giòn răng.

6.2.2.6. Các hợp chất chứa nitơ

Quá trình phân huỷ các chất hữu cơ, phân rác trong tự nhiên, cũng như việc xả nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp của các ngành sản xuất như: phân bón, thực phẩm... tạo ra amôniắc (NH_3), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-) làm cho hàm lượng của chúng trong nước tự nhiên tăng lên. Do đó các hợp chất này thường được xem như là những chất chỉ thị dùng để nhận biết mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước.

Theo hàm lượng các hợp chất chứa nitơ có ở trong nước có thể đánh giá được độ nhiễm bẩn của nguồn nước:

- Nếu nguồn nước chỉ có amôniắc (NH_3) nguồn nước đó mới bị nhiễm bẩn.

- Nếu nguồn nước có amôniắc (NH_3) và nitrít (NO_2^-), sự nhiễm bẩn đã xảy ra trong một thời gian nào đó.

- Nếu toàn bộ nitơ có trong nguồn nước ở dạng nitrát (NO_3^-)sự nhiễm bẩn đã xảy ra thời gian đã lâu và quá trình ôxi hoá đã kết thúc, nguồn nước đó đã tự làm sạch.

Các hợp chất chứa nitơ có trong nước đều có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Amôniắc với nồng độ 0,2 ÷ 0,5 mg/l gây độc tính cấp về đường máu, nitrát không gây độc hại trực tiếp đối với người, nhưng các dẫn xuất của nó như: nitroso, nitroamin là chất gây ung thư, còn bản thân nitrát không độc hại nhưng do quá trình chuyển hoá thành các hợp chất khác gây độc, giảm hồng cầu, gây ung thư nhất là đối với trẻ em.

6.2.2.7. Các hợp chất của axit silisic

Trong nước thiên nhiên thường có các hợp chất của axit silisic: Na_2SiO_3, $CaSiO_3$, $xSiO_2.yFe_2O_3.zH_2O$... Hàm lượng của chúng dao động trong giới hạn từ vài phần mười đến hàng chục mg/l.

Phụ thuộc vào pH của nước, các hợp chất của axít silisic có thể tồn tại ở dạng keo hay dạng ion hoà tan. Các hợp chất của axít silisic trong nước không ảnh hưởng đến vị và vệ sinh. Nước dùng cho nồi hơi không được chứa các hợp chất của axit silisic bởi vì nó tạo thành lớp cặn cứng trên thành nồi hơi.

6.2.2.8. Các hợp chất của axít cacbonic

Các hợp chất của axít cacbonic có ở trong nước tồn tại dưới các dạng:

- Dạng phân tử không phân ly của axít cacbonic (H_2CO_3) và phân tử khí cacbonic (CO_2) hoà tan.

- Dạng phân ly thành ion bicacbonat (HCO_3^-), ion cácbonát (CO_3^{2-}).

Trong tổng thành phần các dạng phân tử không phân ly axít cacbonic (H_2CO_3) hoà tan chỉ chiếm 0,2%, còn lại 98% tồn tại ở dạng khí cácboníc (CO_2) hoà tan. Vì vậy có thể coi nồng độ CO_2 hoà tan trong nước là đặc trưng cho nồng độ của cả CO_2và H_2CO_3.

Axít H_2CO_3 là axít yếu có hai bậc phân ly:



$$CO_2 + H_2O \leftrightharpoons H_2CO_3 \quad (6\text{-}1)$$



$$H_2CO_3 \leftrightharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (6\text{-}2)$$



$$HCO_3^- \leftrightharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad (6\text{-}3)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, trạng thái cân bằng của các phản ứng (1), (2), (3) được đặc trưng bằng các hằng số phân ly K_1, K_2:

$$K_1 = \frac{f_H.C_{H^+}.f_{HCO_3}.C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2}} \quad (6\text{-}4)$$

$$K_2 = \frac{f_H.C_{H^+}.f_{CO_3}.C_{CO_3^{2-}}}{f_{HCO_3}.C_{HCO_3^-}} \quad (6\text{-}5)$$

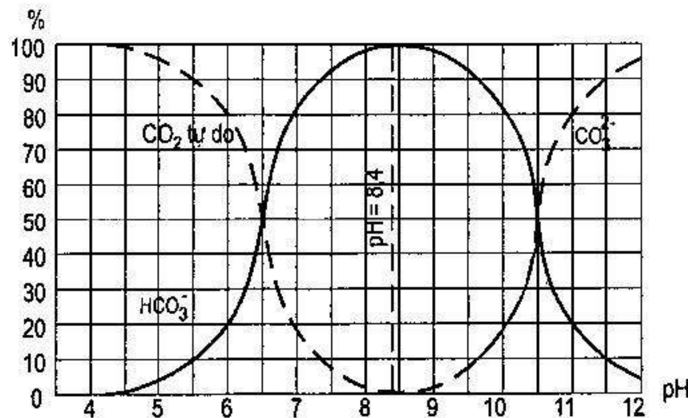
trong đó:

f_H, f_{HCO_3}, f_{CO_3} - hệ số hoạt hoá của các ion H^+, HCO_3^-, CO_3^{2-} trong nước;

$C_{H^+}, C_{HCO_3^-}, C_{CO_3^{2-}}$ - nồng độ ion H^+, HCO_3^-, CO_3^{2-} trong nước;

C_{CO_2} - nồng độ khí CO_2 trong nước.

Từ phương trình (6-4) và (6-5) nhận thấy tương quan nồng độ giữa các chất phân ly: $C_{CO_2}, C_{HCO_3^-}, C_{CO_3^{2-}}$ tại một nhiệt độ nhất định phụ thuộc vào nồng độ C_H , nghĩa là phụ thuộc vào pH của nước. Tương quan này được biểu thị trên biểu đồ:



Hình 6-1: *Biểu đồ thành phần nồng độ* $C_{CO_2}, C_{HCO_3^-}, C_{CO_3^{2-}}$

phụ thuộc vào pH của nước ở nhiệt độ t° = 25°C

Từ biểu đồ (hình 6-1) cho thấy:

- Khi pH < 4 trong nước chỉ tồn tại CO_2.

- Khi pH ≤ 8,4 trong nước có CO_2 và HCO_3^-.

- Khi pH > 8,4 trong nước tồn tại HCO_3^- và CO_3^{2-}.

- Khi pH > 12 trong nước chỉ còn CO_3^{2-}.

Trong dung dịch nước luôn tồn tại trạng thái cân bằng giữa các dạng hợp chất của axít cacbonic theo phương trình:



$$2HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \qquad (6\text{-}6)$$

Từ (6-6) nhận thấy rằng: Để đảm bảo trong nước chứa một lượng HCO_3^- nào đó, thì phải có một lượng CO_2 tương ứng cùng tồn tại. Lượng CO_2 tương ứng đó gọi là lượng CO_2 cân bằng.

Nếu trong nước có lượng CO_2 hoà tan lớn hơn lượng CO_2 cân bằng và khi tiếp xúc với vật liệu có chứa $CaCO_3$ hoặc $MgCO_3$, các muối này sẽ bị hoà tan:



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2 \qquad (6\text{-}7)$$

Lượng CO_2 tham gia phản ứng (6-7) gọi là CO_2 xâm thực. Nước có chứa CO_2 xâm thực gọi là nước có tính xâm thực.

Ngược lại, nếu nước có lượng CO_2 hoà tan nhỏ hơn lượng CO_2 cân bằng thì một phần HCO_3^- sẽ bị phân ly tạo thành CO_2 và CO_3^{2-} để đảm bảo sự cân bằng.

Mặt khác khi lượng CO_3^{2-} trong nước vượt quá lượng cân bằng CO_3^{2-} sẽ kết hợp với các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} hoà tan trong nước theo phản ứng:



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow \qquad (6\text{-}8)$$

Muối $CaCO_3$ không hoà tan, kết tủa lắng đọng trong các đường ống dẫn nước, các công trình xử lý, làm giảm khả năng vận chuyển và làm việc.

Nước có hàm lượng CO_2 hòa tan đúng bằng hàm lượng CO_2 cân bằng gọi là nước ổn định. Trong công nghệ xử lý nước, sự ổn định của nước có ý nghĩa quan trọng. Để đánh giá độ ổn định của nước được thực hiện bằng cách xác định hàm lượng CO_2 cân bằng và hàm lượng CO_2 tự do.

Hàm lượng CO_2 cân bằng được xác định bằng cách giải kết hợp các phương trình (6-4), (6-5), (6-6). Công thức tổng quát có dạng:

$$\lg C_{CO_2}^{CB} = pK_1 - pK_2 + pS_{CaCO_3} + 2\lg C_{HCO_3^-} + \lg C_{Ca^{2+}} - 3\sqrt{\mu} - 5,96 \qquad (6\text{-}9)$$

trong đó: $pK_1 = -\lg K_1$ $\quad pK_2 = -\lg K_2$ $\quad pS_{CaCO_3} = -\lg S_{CaCO_3}$

S_{CaCO_3} - tích số hoà tan của $CaCO_3$;

$C_{Ca^{2+}}$ - nồng độ ion Ca^{2+} (mg/l);

$C_{HCO_3^-}$ - nồng độ ion HCO_3^- (mg/l);

μ- lực ion của dung dịch, được xác định:

$$\mu = \frac{1}{2}\left(C_1.Z_1^2 + C_2.Z_2^2 + ... + C_n.Z_n^2\right) \qquad (6\text{-}10)$$

trong đó:

C_1, C_2... C_n- nồng dộ thực của các ion trong nước;

Z_1. Z_2. Z_n- hoá trị của các ion tương ứng.

Hàm lượng CO_2 tự do được xác định bằng cách giải phương trình (6-4) bởi vì khi nước có $pH \le 8,4$ trong nước chỉ tồn tại CO_2 và HCO_3^-. Hàm lượng CO_2 tự do sẽ là:

$$C_{CO_2}^{td} = 44\frac{K_i}{K_1.10^{pH-0,5\mu}} \qquad (6\text{-}11)$$

trong đó:

K_i- độ kiềm của nước (mg-đl/l);

pH- độ pH thực của nước.

Khi đòi hỏi độ chính xác không cao, để đơn giản quá trình tính toán có thể xác định lượng CO_2 tự do theo biểu đồ (hình 6-2). Trong thực tế nếu không có số liệu phân tích công nghệ, có thể xác định độ ổn định để đánh giá chất lượng nước theo chỉ số bão hoà J đó là phương pháp Langliêr:

$$J = pH_0 - pH_S \qquad (6\text{-}12)$$

trong đó:

pH_0- độ pH thực của nước thiên nhiên;

pH_S- độ pH của nước tương ứng với trạng thái cân bằng của các hợp chất axit cacbonic và được gọi là pH bão hoà.

Trị số pH_S được xác định:

$$pH_S = f_1(t) - f_2(Ca^{2+}) - f_3(K_t) + f_4(P) \qquad (6\text{-}13)$$

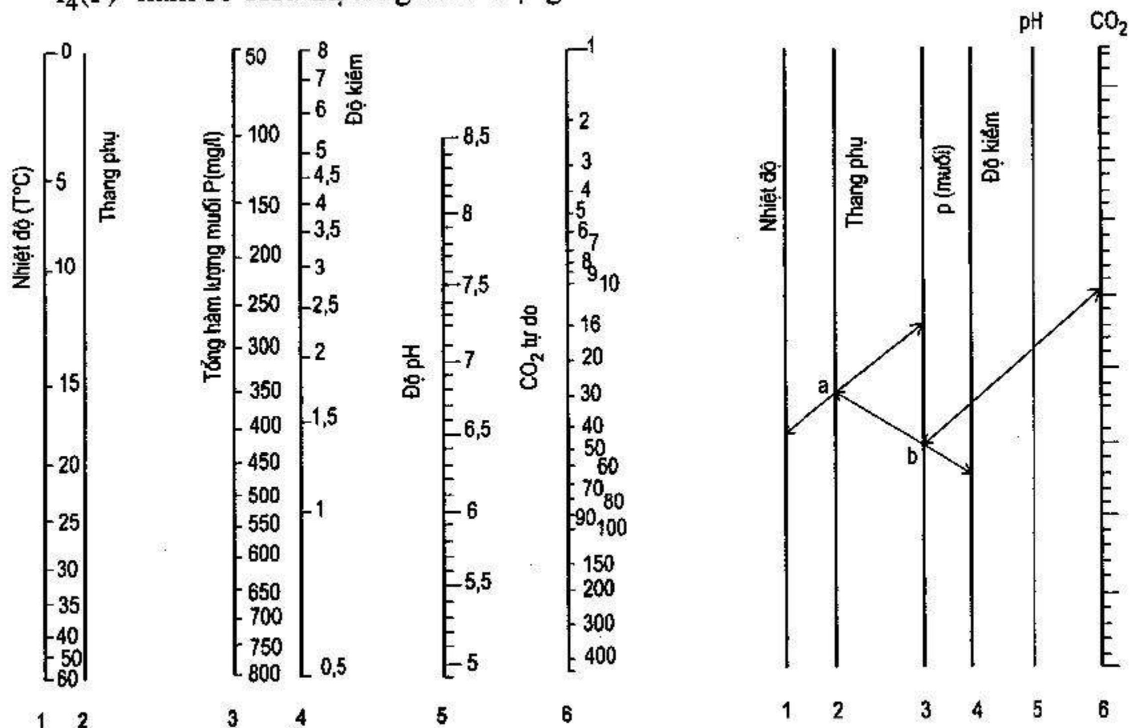
trong đó:

$f_1(t)$- hàm số nhiệt độ của nước;

$f_2(Ca^{2+})$- hàm số phụ thuộc hàm lượng ion Ca^{2+} có trong nước;

$f_3(K_t)$- hàm số phụ thuộc vào độ kiềm của nước;

$f_4(P)$- hàm số biểu thị tổng hàm lượng muối của nước.



***Hình 6-2:** Toán đồ xác định pH hoặc hàm lượng CO_2 tự do trong nước thiên nhiên*

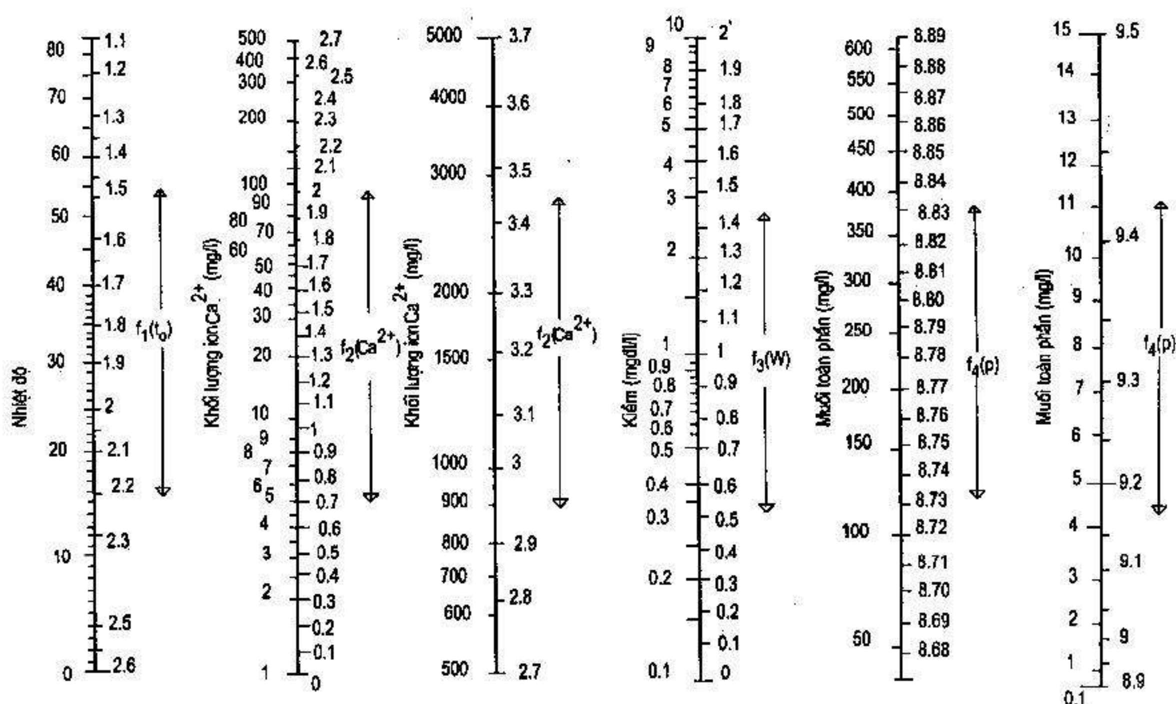
- $pH_0 = pH_S$ hay J = 0 khi đó hàm lượng CO_2 tự do bằng hàm lượng CO_2 cân bằng ở trạng thái ổn định không xâm thực và cũng không lắng đọng $CaCO_3$.

- $pH_0 < pH_S$ hay J < 0 khi đó hàm lượng CO_2 tự do lớn hơn hàm lượng CO_2 cân bằng nước có tính xâm thực.

- $pH_0 > pH_S$ hay J > 0 khi đó hàm lượng CO_2 tự do nhỏ hơn hàm lượng CO_2 cân bằng nước có tính lắng đọng $CaCO_3$.

Để thuận tiện tính toán dựa trên cơ sở (6-13) đưa ra biểu đồ (hình 6-3) để xác định trị số pH_S của nước.

Phương pháp Langiler có chỉ số bão hoà J không xác định được toàn bộ các yếu tố gây ăn mòn của nước đối với bê tông và kim loại mà chỉ xác định tính xâm thực của $CaCO_3$ và CO_2 gây ra. Ngoài phương pháp toán đồ, giá trị pH_S có thể xác định bằng phương pháp thực nghiệm.



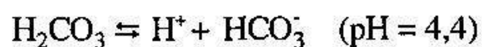
Hình 6-3: Biểu đồ Lănglier để xác định trị số pH_S

6.2.2.9. Độ kiềm

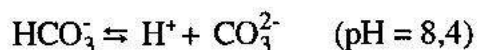
Độ kiềm của nước là đại lượng thể hiện khả năng trung hoà với axít mạnh gây ra bởi sự có mặt các anion của axít yếu, nhóm hyđrôxyl và các ion bicacbonát, cacbonát.

Sự tương quan hàm lượng của CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} có trong nước phụ thuộc vào pH. Ở vùng pH cao cân bằng lệch về phía CO_3^{2-}; ở vùng pH thấp dạng tồn tại chủ yếu là CO_2,

còn ở vùng pH trung bình dạng tồn tại là HCO_3^-. Khi chuẩn độ kiềm của nước với axít mạnh sẽ có hai điểm uốn tại pH = 4,4 và pH = 8,4 ứng với quá trình trung hoà hoàn toàn của phản ứng.



$$H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO_3^- \quad (pH = 4,4)$$



$$HCO_3^- \leftrightarrows H^+ + CO_3^{2-} \quad (pH = 8,4)$$

Do bậc phân ly thứ nhất của axít H_2CO_3 là pK_1 = 6,3 và bậc phân ly thứ hai pK_2 =10,3. Tại pH = 6,3 nồng độ của axít H_2CO_3 và của HCO_3^- là bằng nhau. Còn tại pH = 4,4, pH = 9,4 hầu hết HCO_3^- đều trở về H_2CO_3.

Người ta phân biệt hai loại độ kiềm, độ kiềm riêng phần (K_P) và độ kiềm toàn phần (K_T). Khi chuẩn độ người ta dùng hai chất chỉ thị màu là phenolphtalein (đổi màu tại pH = 8,4) và metyl da cam (đổi màu ở pH = 4,4) để xác định độ kiềm riêng phần và độ kiềm toàn phần.

Lượng axít tiêu hao khi chuyển pH của nước về đến 8,4 tương ứng với độ kiềm gây ra bởi OH^-, CO_3^{2-} gọi là độ kiềm riêng phần.

$$K_P = C_{OH^-} + 0,5C_{CO_3^{2-}} \quad (mgđl/l)$$

Lượng axít tiêu hao khi chuyển pH của nước về đến 4,4 tương ứng với độ kiềm gây ra bởi OH^-, CO_3^{2-} và HCO_3^- gọi là độ kiềm toàn phần.

$$K_T = C_{OH^-} + C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} \quad (mgđl/l)$$

Một mẫu nước chỉ có độ kiềm riêng phần (K_T) khi pH > 8,3.

6.2.2.10. Độ pH

Độ pH là chỉ tiêu đặc trưng cho môi trường phản ứng của nước, đồng thời là một chỉ tiêu quan trọng dùng để kiểm tra quá trình keo tụ, khử sắt, làm mềm và nhiều quy trình công nghệ xử lý khác. Dựa vào độ pH sẽ xác định được tính chất của nước.

pH < 7: môi trường phản ứng mang tính axít.

pH = 7: môi trương phản ứng mang tính trung hoà.

pH > 7: môi trương phản ứng mang tính kiềm.

Hầu hết các nguồn nước thiên nhiên đều có tính trung tính pH = 6,8 - 7,3. Độ pH của nước thay đổi là do nước đã có các sản phẩm phân huỷ của các hợp chất hữu cơ và nước thải công nghiệp.

6.2.2.11. Sắt

Sắt là nguyên tố phân bố rộng rãi trong đất, đá, nước ở trạng thái có độ hoà tan khác nhau.

Trong nước ngầm, sắt tồn tại ở dưới dạng sắt hoá trị II hoà tan của các muối bicacbonat, sunfát, clorua, đôi khi dưới dạng keo của axít humíc, fuvíc hoặc keo silic. Hàm lượng sắt trong nước ngầm rất khác nhau theo từng vùng, dao động trong khoảng 0,5 - 50 mg/l. Khi tiếp xúc với ôxi hoặc các chất ôxi hoá, sắt (II) bị ôxi hoá thành sắt (III) kết tủa có màu nâu đỏ.

Trong nước mặt sắt thường ở dạng hoá trị III tồn tại ở dạng keo hữu cơ hoặc cặn huyền phù với hàm lượng nhỏ bởi vì một phần ở dạng sắt (III) kết tủa lắng xuống, phần khác là nguồn thức ăn của cá ở trong nước.

Với hàm lượng sắt trong nước lớn hơn 0,3 mg/l, làm ố vàng quần áo và dụng cụ trong gia đình, làm hỏng sản phẩm của một số ngành công nghiệp: dệt, giấy, fim ảnh,... Các cặn sắt kết tủa có thể gây tắc hoặc giảm khả năng vận chuyển của đường ống dẫn nước.

6.2.2.12. Mangan

Mangan cũng là nguyên tố thường gặp trong nước ngầm và cùng tồn tại với sắt ở dạng mangan hoá trị II. Hàm lượng mangan trong nước ngầm không cao xấp xỉ 2 mg/l.

Sự có mặt mangan trong nước với hàm lượng nhỏ hơn 0,05 mg/l không gây ra tai hại nào. Tuy nhiên với hàm lượng lớn hơn 0,1 mg/l gây mùi khó chịu, có màu đen, tác hại như sắt nhưng ở mức độ cao hơn.

6.2.2.13. Kim loại nặng

a) Chì

Chì tồn tại ở các dạng ion hoá trị II và hoá trị IV trong đó muối chì hoá trị II là hay gặp nhất. Đối với các hợp chất hữu cơ chì thường ở dạng hóa trị IV.

Trong nước độ hoà tan của chì phụ thuộc vào pH, độ tan giảm khi pH tăng, ngoài ra còn phụ thuộc độ hoà tan của các ion khác có trong nước. Chì có trong nước đã qua xử lý có nguồn gốc tự nhiên chiếm tỉ lệ rất nhỏ, còn chủ yếu từ đường ống dẫn, các thiết bị tiếp xúc có chứa chì. Dạng tồn tại chì trong nước với hoá trị II với nồng độ lớn hơn 0,1 mg/l sẽ kìm hãm quá trình ôxi hoá các chất hữu cơ nhờ vi sinh vật, quá trình ôxi hoá amôni thành nitrat.

Chì thâm nhập vào cơ thể người qua thức ăn, nước uống, hít thở hoặc cơ thể qua cả da. Chì được tích tụ trong xương, gây độc cấp tính với hàm lượng cao.

b) Kẽm

Kẽm tồn tại trong tự nhiên chủ yếu ở trong khoáng vật và cùng tồn tại với chì, bạc, cadin. Trong nước mặt hàm lượng kẽm là 1 - 10μg/l, còn trong nước ngầm hàm lượng ít khi vượt quá 50 μg/l. Tuy nhiên trong nước máy hàm lượng kẽm có thể cao hơn do sự hoà tan từ đường ống dẫn và thiết bị.

Kẽm là nguyên tố vi lượng và là thành phần của nhiều enzim trong cơ thể người. Kẽm có vai trò trong quá trình tổng hợp prôtêin, làm lành vết thương. Thiếu kẽm cơ thể kém phát triển. Tuy nhiên hàm lượng kẽm quá lớn gây ra ngộ độc và hại dạ dày.

c) Thuỷ ngân

Thuỷ ngân có trong nước ngầm và nước mặt với hàm lượng nhỏ hơn 0,5µg/l. Trong môi trường nước giàu ôxi Thuỷ ngân ở dạng hoá trị II và ở trong nước thiếu ôxi và pH > 5 thuỷ ngân tồn tại ở dạng đơn chất.

Thuỷ ngân kìm hãm khả năng tự làm sạch của các nguồn nước, bởi vì thuỷ ngân làm cho quá trình trao đổi chất của cơ thể vi sinh bị rối loạn. Thuỷ ngân có thể bị hấp phụ trên các hạt lơ lửng và sẽ lắng.

Thuỷ ngân vào cơ thể người từ nguồn thức ăn. Độc tính của thuỷ ngân phụ thuộc vào dạng hợp chất của nó. Thuỷ ngân hoá trị II độc hơn hoá trị I, hợp chất hữu cơ độc hơn hợp chất vô cơ và phụ thuộc độ tan tức là sự phân bố của chúng trong môi trường nước.

Độc tính của thuỷ ngân là kìm hãm hoạt động của ezim, làm giảm axít ribônuclêic trong tế bào. Ngoài ra thuỷ ngân có tác hại nữa đó là gây hại thận và hệ thần kinh trung ương và có thể gây chết người.

d) Arsen

Arsen còn được gọi là thạch tín. Arsen là nguyên tố bán dẫn tồn tại ở nhiều dạng thù hình thái khác nhau. Arsen ở dạng kim loại có độ bền cao, còn ở dạng á kim có độ bền không cao. Arsen tồn tại trong tự nhiên ở nhiều dạng: vô cơ và hữu cơ.

Arsen xâm nhập vào nước do quá trình hoà tan, phong hoá từ đất đá, từ các nguồn nước thải công nghiệp hoặc lắng đọng từ khí quyển. Nguồn nước ngầm có hàm lượng arsen cao hơn nguồn nước mặt. Trong nước chứa nhiều ôxi arsen tồn tại ở dạng hoá trị V ít khi ở dạng hoá trị III, còn ở trong nước chứa ít ôxi (nước ngầm) arsen tồn tại ở dạng hoá trị III. Một vài dạng hợp chất hữu cơ của arsen cũng tồn tại trong nước.

Với nồng độ lớn hơn 0,76 mg/l, arsen làm kìm hãm khả năng tự làm sạch của các nguồn nước. Arsen xâm nhập vào cơ thể người chủ yếu qua đường nước uống và thức ăn, một phần nhỏ do tiếp xúc với nước và hít thở không khí có arsen. Arsen hoá trị III có độc tính cao hơn loại hoá trị V.

Arsen là một chất rất độc, độc gấp bốn lần thuỷ ngân. Với hàm lượng 100 mg arsen có khả năng làm tử vong một người. Arsen thường gây ra các bệnh: ung thư da chiếm tỉ lệ lớn, còn lại là các bệnh khác như: thần kinh, bệnh đường ruột, bệnh tim mạch. Qua các nghiên cứu đã có kết luận là: Có mối tương quan giữa mức độ ung thư và hàm lượng arsen có trong nước, tuổi tác trong cộng đồng sử dụng nước có hàm lượng arsen cao.

e) Nhôm

Nhôm là nguyên tố dễ gặp và phân bố rộng, là thành phần hoá học thông dụng trong đất, thực vật và tế bào động vật. Nhôm tồn tại trong nước do quá trình chiết từ đất và đá, đặc biệt là các vùng mà nước có dung lượng đệm thấp và mưa nhiều.

Nước mưa có chứa một phần axít là dung môi chiết rất tốt, kết quả là nước mặt của vùng đó hàm lượng Al cao. Những vùng đất chua thường chứa nhiều ion nhôm, vùng

ven biển lưu vực sông phải hứng chịu gió và tiếp nhận thành phần sa lắng mang theo nhiều loại muối làm tăng độ axít và thúc đẩy quá trình hoà tan nhôm từ đất đá.

Nhôm được sử dụng làm chất keo tụ trong quá trình xử lý nước vì vậy nước được keo tụ bằng phèn nhôm chứa một lượng nhôm tồn dư nhất định. Phụ thuộc vào pH lượng nhôm tồn dư ở các dạng khác nhau: ở vùng pH thấp nhôm không thuỷ phân được ở dạng Al^{3+}, ở vùng pH cao tạo thành hợp chất aluminát AlO_3^{3-} và ở vùng pH = 5,34 - 6,96 lượng tồn dư thấp ở dạng $Al(OH)_3$.

Nhôm xâm nhập vào cơ thể người qua đường thức ăn và nước uống. Trong chè hàm lượng Al rất cao, các thức ăn có vị chua như cà chua, gia vị, các dụng cụ nấu ăn bằng nhôm cũng chứa khá nhiều nhôm.

Hàm lượng nhôm trong nước quá cao gây ra độc tính đó là các bệnh: đãng trí, không tự điều khiển được trong sinh hoạt.

6.2.2.14. Các độc tố hữu cơ

a) Hợp chất hữu cơ chứa clo

Hợp chất hữu cơ chứa clo được sử dụng rộng rãi trong đời sống và trong kỹ thuật: dung môi, các chất tẩy rửa, chất làm sạch, chất dập cháy... Lượng clo được sản xuất ra phần lớn dùng cho quá trình tổng hợp sản phẩm clo hữu cơ. Những hợp chất chứa clo là những chất không tan trong nước, có tính bền cao.

Hợp chất hữu cơ chứa clo mạch thẳng có tính độc cao. Hợp chất hữu cơ chứa clo mạch vòng gây ung thư. Hợp chất hữu cơ chứa clo chủ yếu có nguồn gốc tổng hợp. Trong kỹ thuật xử lý nước khi khử trùng bằng clo, hợp chất hữu cơ chứa clo được hình thành là do trong nước có các hợp chất của axít humic, fuvic. Một số hợp chất hữu cơ chứa clo điển hình là: dicloromettan, dicloroetan, vinyl clorua, tricloroetan, tetra cloroeten... Nồng độ giới hạn trong nước được quy định theo tiêu chuẩn.

b) Hoá chất bảo vệ thực vật

Hoá chất bảo vệ thực vật là các chất hữu cơ tổng hợp có cấu trúc hoá học đa dạng. Ngoài thành phần chính là cacbon, hydrô chúng còn chứa lưu huỳnh, phôtpho, clo, nitơ. Chúng thể hiện tính độc hoặc tác động xấu lên quá trình phát triển của sinh vật. Hoá chất bảo vệ thực vật có đặc tính là: linh động, trơ và tích luỹ. Các hợp chất này và các sản phẩm phân huỷ của chúng là tác nhân gây ung thư.

Hoá chất bảo vệ thực vật có tính chọn lọc cho từng đối tượng cụ thể.

- Pentaclorphenol (C_6HCl_5O) dùng làm chất diệt nấm, khử trùng. Chất này bền trong môi trường nước, tồn tại từ vài tuần đến vài tháng. Gây độc tính lên quá trình hô hấp.

- Lindan ($C_6H_6Cl_6$) dùng bảo vệ cây trồng, dễ bay hơi nên có ở trong nước mưa. Linđan hấp phụ tốt trong đất nên nước mặt hoặc nước ngầm chứa rất ít Linđan. Chất này gây ung thư.

- Anđrin ($C_{12}H_8Cl_6O$) dùng để bảo quản gỗ. Cơ chế độc tính có nhiều dạng, gây độc tính đối với gan và hệ thần kinh.

Hiện nay việc sử dụng hoá chất bảo vệ thực vật với khối lượng lớn và không được kiểm soát trong nông nghiệp đang làm ô nhiễm nguồn nước, nhất là lượng hoá chất bảo vệ thực vật tồn dư khá lớn ở các loại rau cỏ.

c) Chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là nguyên liệu để sản xuất các chất tẩy rửa, chất tạo bọt, những chất này có trong nước thải sinh hoạt và nước thải một số ngành công nghiệp được xả vào các nguồn nước. Những chất này khó phân huỷ sinh học nên tích tụ ở trong nước ngày càng nhiều gây độc tính cho con người khi sử dụng nguồn nước đó. Hiện nay được quy định bắt buộc chất hoạt động bề mặt phải có khả năng bị phân huỷ sinh học.

Ngay cả khi nồng độ thấp, các chất này tạo thành màng phủ bề mặt nguồn nước, ngăn cản quá trình hấp thụ ôxi của nước từ khí quyển làm chậm quá trình tự làm sạch của nguồn nước, nhất là quá trình xử lý nước thải.

6.2.3. Các chỉ số vi sinh học

6.2.3.1. Vi khuẩn gây bệnh

Trong các nguồn nước thiên nhiên thường có các loại vi khuẩn gây bệnh như: dịch tả, lỵ, bại liệt. Vì vậy đánh giá chất lượng nguồn nước theo chỉ tiêu vi khuẩn gây bệnh là để đánh giá mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước và khả năng gây bệnh của nguồn nước.

Việc xác định sự có mặt của các loại vi khuẩn gây bệnh trong nước thường rất khó khăn và thời gian kéo dài do sự đa dạng về chủng loại. Vì vậy thực tế thường sử dụng phương pháp xác định chỉ số vi khuẩn gây bệnh đặc trưng.

Sự có mặt của vi khuẩn gây bệnh trong nước là do sự nhiễm bẩn rác và chất thải của con người, động vật. Nhóm trực khuẩn đường ruột là chỉ tiêu vệ sinh chủ yếu về sự nhiễm bẩn của nguồn nước có tên gọi là Escherichia Coli (E.côli).

E.côli có rất nhiều trong ruột già của người. Tuy nhiên con người mới sinh ra hoàn toàn không có, sau đó qua quá trình ăn uống E.côli xâm nhập vào ruột người và từ đó chúng tồn tại và phát triển cho đến lúc con người qua đời. Trong quá trình sống, hoạt động sinh lý của con người và động vật, E.côli theo phân thải ra môi trường.

Sự có mặt của E.côli chứng tỏ nguồn nước đã bị nhiễm bẩn và có khả năng tồn tại các loại vi khuẩn gây bệnh khác. Số lượng E.côli nhiều hay ít tuỳ thuộc vào mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước. Đặc tính của E.côli là vô hại và có khả năng tồn tại cao hơn các loại vi khuẩn gây bệnh khác, do đó sau khi khử trùng nếu trong nước không còn thấy E.côli chứng tỏ các loại vi khuẩn gây bệnh khác đã bị tiêu diệt. Mặt khác việc xác định số lượng E.côli thường đơn giản và nhanh chóng nên loại vi khuẩn E.côli được chọn làm

vi khuẩn đặc trưng trong việc xác định mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước và phương diện vi khuẩn gây bệnh.

Đặc trưng đó được đánh giá bằng hai chỉ tiêu:

+ Trị số côli là đơn vị thể tích nước có chứa một vi khuẩn E.côli.

+ Chỉ số côli là số lượng vi khuẩn E.côli có trong 1 lít nước.

Mối quan hệ giữa chỉ số côli và trị số côli là số nghịch đảo của nhau.

$$\text{Chỉ số côli} = \frac{1000}{\text{Trị số côli}}$$

Tiêu chuẩn vệ sinh Việt Nam, chỉ số côli của nước sinh hoạt quy định là < 20.

6.2.32. Các loại vi khuẩn khác

Ngoài việc xác định chỉ tiêu vi khuẩn gây bệnh, trong một số trường hợp còn phải xác định số lượng vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn kỵ khí để đánh giá mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước toàn diện hơn.

6.3. YÊU CẦU ĐỐI VỚI CHẤT LƯỢNG NƯỚC

6.3.1. Chất lượng nước cấp cho ăn uống và sinh hoạt

Nước cấp cho ăn uống và sinh hoạt yêu cầu phải có chất lượng là cao nhất, bởi vì nước không đảm bảo chất lượng sẽ ảnh hưởng trực tiếp tới sức khoẻ con người. Vì vậy, nước cấp cho ăn uống sinh hoạt về các chỉ tiêu lý học, hoá học và sinh học phải đảm bảo yêu cầu sử dụng như: không màu, không mùi vị, không chứa các chất độc hại, các vi khuẩn và tác nhân gây bệnh, hàm lượng các chất hoà tan không được vượt quá giới hạn nguy hiểm. Khi lựa chọn nguồn nước, lựa chọn phương pháp xử lý phải dựa vào "Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống của Bộ Y tế - QCVN 02 : 2009/BYT ".

Bảng 6-1: Bảng giới hạn các chỉ tiêu chất lượng

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị tính	Giới hạn tối đa cho phép	
			I	II
1	*2*	*3*	*4*	*5*
1	Màu sắc(*)	TCU	15	15
2	Mùi vị(*)	-	Không có mùi vị lạ	Không có mùi vị lạ
3	Độ đục(*)	NTU	5	5
4	Clo dư	mg/l	Trong khoảng 0,3 - 0,5	-
5	pH(*)	-	Trong khoảng 6,0 - 8,5	Trong khoảng 6,0 - 8,5

1	2	3	4	5
6	Hàm lượng amoni(*)	mg/l	3	3
7	Hàm lượng sắt tổng số (Fe^{2+} + Fe^{3+})(*)	mg/l	0,5	0,5
8	Chỉ số Pecmanganat	mg/l	4	4
9	Độ cứng tính theo $CaCO_3$(*)	mg/l	350	-
10	Hàm lượng clorua(*)	mg/l	300	-
11	Hàm lượng florua	mg/l	1.5	-
12	Hàm lượng arsen tổng số	mg/l	0,01	0,05
13	Coliform tổng số	Vi khuẩn/ 100ml	50	150
14	E. côli hoặc coliform chịu nhiệt	Vi khuẩn/ 100ml	0	20

Ghi chú:

- (*) Là chỉ tiêu cảm quan.
- Giới hạn tối đa cho phép I: áp dụng đối với các cơ sở cung cấp nước.
- Giới hạn tối đa cho phép II: áp dụng đối với các hình thức khai thác nước của cá nhân, hộ gia đình (các hình thức cấp nước bằng đường ống chỉ qua xử lý đơn giản như giếng khoan, giếng đào, bể mưa, máng dẫn, đường ống tự chảy).

6.3.2. Chất lượng nước cấp cho sản xuất

Nước cấp cho sản xuất yêu cầu về chất lượng rất khác nhau, có yêu cầu riêng, phụ thuộc vào loại hình công nghiệp và dây chuyền sản xuất, trình độ trang thiết bị và nhiên vật liệu.

Nước cấp cho các ngành công nghiệp thực phẩm, công nghiệp dệt, công nghiệp giấy... yêu cầu chất lượng nước như chất lượng nước sinh hoạt, ăn uống và đồng thời có một số yêu cầu riêng về sắt, mangan và độ cứng.

Chương 7

KEO TỤ CẶN TRONG NƯỚC THIÊN NHIÊN

7.1. QUÁ TRÌNH KEO TỤ

Các loại cặn trong nguồn nước mặt thường là các hạt cát, sét, bùn, sinh vật phù du, sản phẩm phân huỷ của các chất hữu cơ... Ngoài các hạt cặn lớn có khả năng tự lắng trong nước, còn các hạt cặn nhỏ tồn tại ở trạng thái lơ lửng trong nước. Kích thước của các hạt cặn lơ lửng dao động từ vài phần triệu milimét đến vài milimét. Đối với kỹ thuật xử lý nước bằng phương pháp cơ học như lắng, lọc chỉ có thể loại bỏ được các hạt cặn có kích thước lớn hơn 10^{-4}mm, còn để loại bỏ các hạt cặn nhỏ có kích thước nhỏ hơn 10^{-4}mm cần phải áp dụng phương pháp lý hoá học.

Đặc tính cơ bản của các loại cặn có kích thước nhỏ là có diện tích bề mặt tiếp xúc rất lớn trên 1 đơn vị thể tích. Với bề mặt tiếp xúc lớn, các hạt có khả năng dễ dàng hấp phụ, kết bám với các hạt của chất khác hoặc lẫn nhau để tạo ra bông cặn lớn hơn. Mặt khác đa số các hạt cặn này đều mang điện tích vì vậy chúng có khả năng liên kết với nhau hoặc đẩy nhau bằng lực điện từ. Tuy nhiên trong môi trường nước, do các loại lực tương tác giữa các hạt cặn nhỏ hơn lực đẩy do chuyển động nhiệt Brown nên các hạt cặn luôn luôn tồn tại ở trạng thái phân tán lơ lửng. Bằng việc phá vỡ trạng thái cân bằng động tự nhiên của môi trường nước, sẽ tạo ra các điều kiện thuận lợi để các hạt cặn lơ lửng kết dính với nhau thành các hạt cặn lớn dễ xử lý hơn.

Thực nghiệm cho thấy đối với nguồn nước mặt đều chứa các phân tử chất bẩn tích điện âm.

Trong công nghệ xử lý nước, biện pháp được áp dụng rộng rãi là cho thêm vào nước các hoá chất làm nhân tố keo tụ các hạt cặn lơ lửng. Quá trình này được gọi là quá trình keo tụ. Vậy quá trình keo tụ là quá trình xử lý nước bằng các hoá chất làm cho các hạt cặn lơ lửng tập hợp lại, kích thước lớn lên và lắng xuống nhanh.

7.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP KEO TỤ

7.2.1. Keo tụ bằng các chất điện ly

Phương pháp keo tụ bằng các chất điện ly là cho vào nước các chất điện ly ở dạng các ion ngược dấu (thường là muối). Khi nồng độ các ion ngược dấu tăng lên thì càng nhiều ion được chuyển từ lớp khuếch tán vào lớp điện tích kép dẫn tới việc giảm thế điện động Zeta (ξ) đồng thời lực đẩy tĩnh điện cũng giảm. Nhờ chuyển động Brown các hạt keo có điện tích bé khi va chạm dễ kết dính bằng lực hút phân tử tạo nên các bông cặn ngày càng lớn.

Quá trình keo tụ bằng các chất điện ly được đánh giá như một cơ chế keo tụ tối ưu. Thực nghiệm cho thấy khi sử dụng chất điện ly với các ion có hoá trị càng lớn thì hiệu quả keo tụ càng cao và liều lượng chất điện ly càng giảm đi.

Phương pháp keo tụ bằng các chất điện ly đòi hỏi liều lượng chất keo tụ cho vào nước phải chính xác. Nếu nồng độ các chất điện ly trong nước vượt quá mức cần thiết sẽ gây ra quá trình tích điện trở lại đối với các hạt keo làm thế điện động ξ tăng lên, hiệu quả keo tụ sẽ giảm đi. Do đó phương pháp keo tụ bằng các chất điện ly không được áp dụng trong thực tế để xử lý nước.

7.2.2. Keo tụ bằng hệ keo tụ ngược dấu

7.2.2.1. Bản chất của quá trình keo tụ

Quá trình keo tụ được thực hiện bằng cách tạo ra trong nước một hệ keo mới tích điện ngược dấu với hệ keo cặn bẩn trong nước mặt và các hạt keo tích điện trái dấu nhau sẽ trung hoà lẫn nhau. Trong điều kiện thuận lợi, các chất keo tụ khi cho vào nước sẽ hoà tan, thuỷ phân để tạo thành các hệ keo tích điện dương có khả năng trung hoà với các hệ keo tích điện âm.

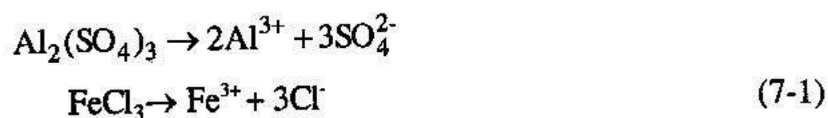
Keo tụ bằng hệ keo ngược dấu là quá trình keo tụ một hỗn hợp các hệ keo khác nhau. Trong quá trình keo tụ nước, hỗn hợp các hệ keo đó là: keo của các cặn bẩn trong nước và keo tạo ra do thuỷ phân phèn. Trong khi đó điều kiện keo tụ của hệ keo tạo ra do thuỷ phân phèn không trùng với điều kiện keo tụ của hệ keo cặn bẩn trong nước. Cho nên lúc đầu chỉ một số cặn bông được tạo ra do sự kết hợp lẫn nhau của keo cặn bẩn tích điện âm và keo thuỷ phân tích điện dương, còn về sau bông cặn tạo ra là do keo tụ hệ keo thuỷ phân phèn, các bông cặn này có bề mặt hoạt tính phát triển nên chúng hấp phụ các keo tự nhiên làm bẩn nước, các chất hữu cơ hoà tan gây ra mùi vị của nước và trong quá trình lắng chúng hấp phụ các cặn có kích thước nhỏ lơ lửng trong nước.

Hiện nay phương pháp này được áp dụng rộng rãi trong công nghệ của các trạm xử lý nước có dùng phèn để keo tụ.

7.2.2.2. Sự thuỷ phân của phèn

Trong thực tế để keo tụ các cặn bẩn trong nước, các loại phèn thường được dùng là phèn nhôm hoặc phèn sắt trong đó chủ yếu là: $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ (phèn đơn); $[Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4]24H_2O$, $[Al_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4]24H_2O$ (phèn kép). Các loại phèn này có ưu điểm là có khả năng tạo ra hệ keo kỵ nước, khi keo tụ tạo ra bông cặn có bề mặt hoạt tính phát triển cao.

Khi cho phèn nhôm, phèn sắt vào nước, các phèn này sẽ phân ly thành các ion hoà tan:

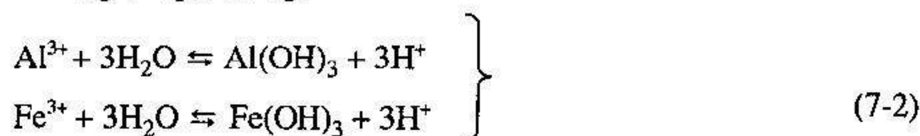


$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^- \qquad (7\text{-}1)$$

Các ion nhôm Al^{3+} sẽ tham gia vào quá trình trao đổi với các ion dương ở trong lớp điện tích kép của hạt keo cặn bẩn trong nước mang điện tích âm làm giảm thế điện động ξ, làm cho các hệ keo dễ dàng liên kết với nhau bằng lực hút phân tử tạo ra các bông cặn lắng.

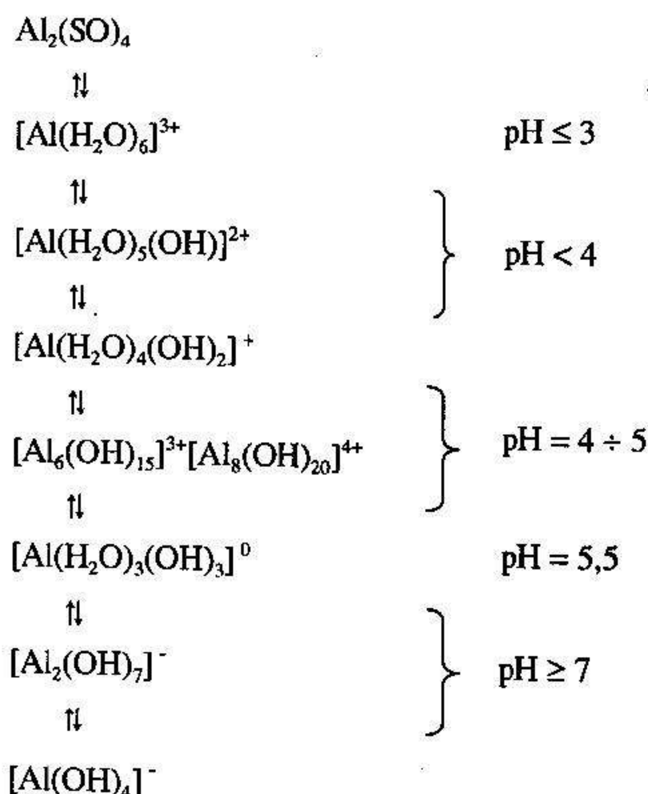
Nhưng quá trình keo tụ hệ keo cặn bẩn trong nước chủ yếu lại là sự thuỷ phân của phèn để tạo ra keo mới bằng các phản ứng:



$$\left.\begin{aligned} Al^{3+} + 3H_2O &\leftrightarrows Al(OH)_3 + 3H^+ \\ Fe^{3+} + 3H_2O &\leftrightarrows Fe(OH)_3 + 3H^+ \end{aligned}\right\} \qquad (7\text{-}2)$$

Các keo kỵ nước $Al(OH)_3$ và $Fe(OH)_3$ được tạo thành khi keo tụ, bông cặn được tạo ra có bề mặt hoạt tính phát triển cao do đó khả năng hấp phụ các cặn bẩn trong nước rất cao. Vì vậy nồng độ các phân tử $Al(OH)_3$ và $Fe(OH)_3$ trong nước sau quá trình thuỷ phân các chất keo tụ là yếu tố quyết định hiệu quả keo tụ.

Trong quá trình keo tụ, các phân tử muối Nhôm được hoà tan vào nước, phân ly và kết hợp với các phân tử nước. Quá trình này phụ thuộc vào pH của môi trường:



$Al_2(SO)_4$

$\rightleftarrows$

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ — $pH \le 3$

$\rightleftarrows$

$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ — $pH < 4$

$\rightleftarrows$

$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$

$\rightleftarrows$

$[Al_6(OH)_{15}]^{3+}[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ — $pH = 4 \div 5$

$\rightleftarrows$

$[Al(H_2O)_3(OH)_3]^0$ — $pH = 5{,}5$

$\rightleftarrows$

$[Al_2(OH)_7]^-$ — $pH \ge 7$

$\rightleftarrows$

$[Al(OH)_4]^-$

Đầu tiên ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ được tạo thành, loại ion này chỉ tồn tại trong môi trường có tính axit mạnh với $pH \le 3$. Nếu môi trường xung quanh có nồng độ ion H^+ nhỏ thì ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ sẽ bị thuỷ phân tiếp tạo thành các phức yếu và mỗi phân tử nước được thay bằng một nhóm OH.

Bắt đầu tại giá trị có pH = 5 sẽ diễn ra quá trình: các ion nhôm ngậm nước có xu hướng Pôlime hoá, tuỳ theo điều kiện mà có thể tạo thành một phần các ion phức có 6 hoặc 8 nhân và sau đó tiến tới các phân tử $[Al(H_2O)_3(OH)_3]^0$ trung hoà về điện tích. Các ion phức nhiều nhân có điện tích dương lớn như $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ cùng với các phân tử $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$ trung hoà về điện tích nằm trong một trạng thái cân bằng hoá học và đồng thời tác dụng lẫn nhau để cuối cùng tạo thành các phân tử tích điện dương. Ở trạng thái này các keo nhôm hoà tan vừa được tạo thành có khả năng tốt để trung hoà điện tích các phân tử chất bẩn tích điện âm trong nước. Vì vậy vùng pH tốt nhất đối với phèn nhôm là pH = 5 - 7, với phèn sắt pH = 5 - 9. Phèn sắt nặng hơn nên lắng tốt hơn, lượng sắt dư nhỏ.

Khi môi trường có giá trị pH ≥ 7 các keo nhân có xu hướng tạo thành các aluminate tích điện âm cùng dấu với phân tử chất bẩn của nước. Vì vậy quá trình keo tụ lúc này sẽ bị giảm hoặc không xảy ra.

7.2.2.3. Liều lượng chất keo tụ

Nhiệt độ của nước có ảnh hưởng đến quá trình keo tụ. Khi nhiệt độ tăng, sự chuyển động nhiệt của các hạt keo tăng lên làm tăng tần số va chạm và hiệu quả kết dính tăng lên. Vì vậy khi nhiệt độ tăng, lượng phèn cần để keo tụ giảm, thời gian và cường độ khuấy trộn cũng giảm theo.

Hàm lượng và tính chất của cặn cũng ảnh hưởng đến hiệu quả keo tụ. Khi hàm lượng cặn trong nước tăng lên lượng phèn cần thiết cũng tăng lên. Trong khi đó hiệu quả keo tụ lại phụ thuộc vào tính chất của cặn trong nước như: điện tích, kích thước, mức độ phân tán...

Do các yếu tố ảnh hưởng trên việc đưa ra công thức chung để xác định chính xác lượng phèn cần thiết để keo tụ các cặn bẩn của các nguồn nước khác nhau hiện nay chưa có. Thực tế lượng phèn tối ưu sử dụng cho mỗi nguồn nước được xác định cụ thể bằng thực nghiệm tại nguồn nước. Khi không có số liệu của thực nghiệm có thể lấy theo bảng 7-1.

Liều lượng chất làm keo tụ tốt nhất là với liều lượng nhỏ nhất làm giảm độ đục nhiều nhất.

Nếu nguồn nước đồng thời có độ màu cao, lượng phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$ được xác định:

$$P_P = 4\sqrt{M} \quad (mg/l) \qquad (7\text{-}3)$$

trong đó:

P_P- lượng phèn keo tụ (mg/l);

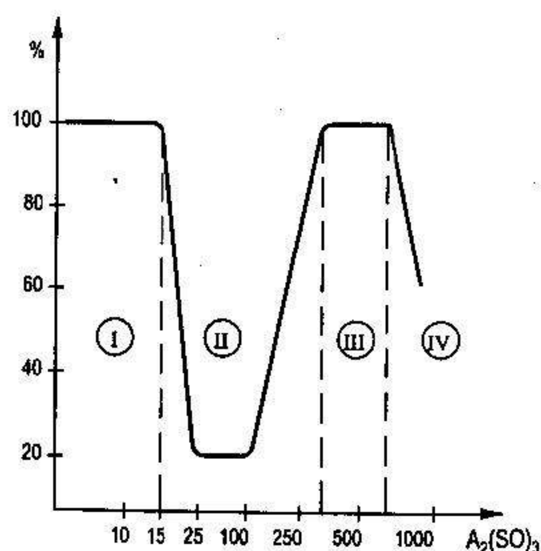
M- độ màu của nước (Pt-Co).

Lượng phèn cần để xử lý nguồn nước vừa có độ đục và độ màu cao lấy theo giá trị lớn hơn khi tính theo (7-3) và bảng (7-1). Nếu dùng phèn sắt $FeCl_3$ liều lượng phèn có thể lấy bằng 1/3 ÷ 1/2 giá trị được tính.

Bảng 7-1: Lượng phèn cần thiết theo hàm lượng cặn của nước nguồn

Hàm lượng cặn của nước nguồn (mg/l)	Lượng phèn $Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)
Đến 100	15 - 25
100 - 200	18 - 30
200 - 400	24 - 40
400 - 800	28 - 45
600 - 800	33 - 55
800 - 1000	36 - 60
1000 - 1400	39 - 65
1400 - 1800	45 - 75
1800 - 2200	48 - 80

Hình 7-1 giới thiệu đường cong của quá trình keo tụ bằng phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$. Khi nồng độ chất làm keo tụ thấp, độ đục của nước không thay đổi (vùng I). Khi tăng nồng độ chất làm keo tụ độ đục giảm nhanh đến một giới hạn nào đó (vùng II). Khi nồng độ phèn đạt khoảng 20 mg/l các hạt keo trung hòa hoàn toàn, nếu tăng nồng độ phèn cao hơn 100 mg/l các hạt keo tích điện trở lại, độ đục của nước trở lại như ban đầu.



Hình 7-1: Biểu đồ xác định liều lượng chất keo tụ hợp lý

Quá trình keo tụ, phản ứng thủy phân của các chất keo tụ (7-2) giải phóng ion H^+ làm cho nồng độ ion H^+ tự do trong nước tăng lên làm giảm độ pH của nước, đẩy hệ keo mới hình thành lệch khỏi điểm đẳng điện và làm giảm vận tốc của phản ứng thủy phân.

Do đó cần phải khử ion H^+ để điều chỉnh pH. Ion H^+ thường được khử bằng độ kiềm tự nhiên của nước, khi độ kiềm tự nhiên không đủ để trung hòa ion H^+, cần phải pha thêm vôi hoặc xôđa để kiềm hóa, để đảm bảo pH của nước cho hiệu quả keo tụ là tốt nhất.

Lượng chất kiềm hóa được xác định:

$$P_K = e_1\left(\frac{P_p}{e_2} - K_t + 1\right)\frac{100}{c} \quad (mg/l) \qquad (7\text{-}4)$$

trong đó:

P_K- liều lượng chất kiềm hóa tính theo sản phẩm kỹ thuật (mg/l);

P_P- liều lượng phèn sử dụng để keo tụ (mg/l);

e_1,e_2- trọng lượng đương lượng của chất kiềm hóa và phèn (mg/mgđl);

K- độ kiềm nhỏ nhất của nước nguồn (mg-đl/l);

1- hệ số dự phòng;

c- Tỉ lệ hoạt tính của hóa chất được sử dụng %.

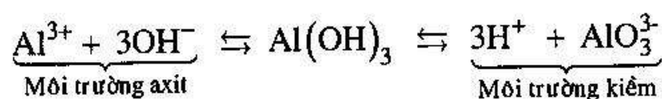
Nếu lượng chất kiềm hóa được tính theo (7-4) có trị số âm nghĩa là độ kiềm tự nhiên của nước đủ đảm bảo cho quá trình thủy phân của phèn.

Bảng 7-2: Trọng lượng đương lượng của chất keo tụ và chất kiềm hóa

Chất keo tụ	Trọng lượng đương lượng (mg/mgđl)
$Al_2(SO_4)_3$	57
$FeCl_3$	54,1
$FeSO_4$	76
CaO	28
Na_2CO_3	53
NaOH	40

Khi kiềm hóa phải rất thận trọng để pH của nước không thay đổi mấy, bởi nếu không thì Aluminat sẽ được tạo thành và sẽ không có sự lắng hydrôxit nhôm.

Hydrôxit nhôm có tính chất lưỡng tính bị phân ly


$$\underbrace{Al^{3+} + 3OH^-}_{\text{Môi trường axit}} \leftrightarrows Al(OH)_3 \leftrightarrows \underbrace{3H^+ + AlO_3^{3-}}_{\text{Môi trường kiềm}}$$

Các loại phèn nhôm trên có nhược điểm:

- Làm giảm độ pH, phải dùng vôi để tăng pH do đó chi phí sản xuất tăng.
- Khi liều lượng cao, hiện tượng keo tụ bị phá huỷ làm nước đục trở lại.
- Hàm lượng Al^{3+} dư trong nước có thể lớn hơn tiêu chuẩn cho phép.
- Hàm lượng SO_4^{2-} tăng trong nước thải sau xử lý gây độc tính cho vi sinh vật.

Hiện nay thực tế đã đưa và sử dụng chất keo tụ mới có khả năng khắc phục những nhược điểm trên đó là pôli nhôm clorua (Polimer Aluminium Clorid - P.A.C) có công thức tổng quát $[AlCl_xOH_{3-x}]$ hoặc $Al_n(OH)_mCl_{3m-n}$.

Pôli nhôm clorua (P.A.C) có ưu điểm:

- Hiệu quả keo tụ và lắng trong lớn hơn từ 4 - 5 lần.
- Tan tốt trong nước và nhanh hơn.
- pH không thay đổi do đó không phải dùng vôi.
- Không làm đục nước khi liều lượng cao.

7.3. ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH KEO TỤ

7.3.1. Keo tụ do chuyển động nhiệt

Các hạt keo bị mất độ bền và có khả năng dính kết tham gia vào chuyển động nhiệt (chuyển động Brown) va chạm với nhau tạo thành bông cặn. Theo lý thuyết đã nghiên cứu thì vận tốc keo tụ do chuyển động nhiệt phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của hạt n_0, cường độ chuyển động Brown, hệ số khuếch tán của môi trường D, bán kính tác dụng của lực hút Vander Waals R và vận tốc tăng các tổ hợp hạt n_x tương ứng với phản ứng bậc 2:

$$\frac{dn_x}{dt} = 4\alpha\pi DR(n_0 - n_x)^2 \quad (7\text{-}5)$$

Nếu gọi $(n_0 - n_x) = n_t$ là số lượng hạt trong một đơn vị thể tích tại thời điểm t, ta có:

$$\frac{dn_x}{dt} = 4\alpha\pi DRn_t^2 \quad (7\text{-}6)$$

Giải phương trình vi phân trên sẽ nhận được :

$$n_1 = \frac{1}{1 + 4\alpha\pi DRn_0 t} \quad (7\text{-}7)$$

trong đó:

D - hệ số khuếch tán của các hạt đơn;

R - bán kính tác dụng của lực hút VanderWaals;

α - hệ số hiệu quả va chạm.

Công thức trên dựa trên sự va chạm chỉ của hai hạt mà không tính đến khả năng va chạm đồng thời của một nhóm hạt và tăng thể tích của tổ hợp tạo thành.

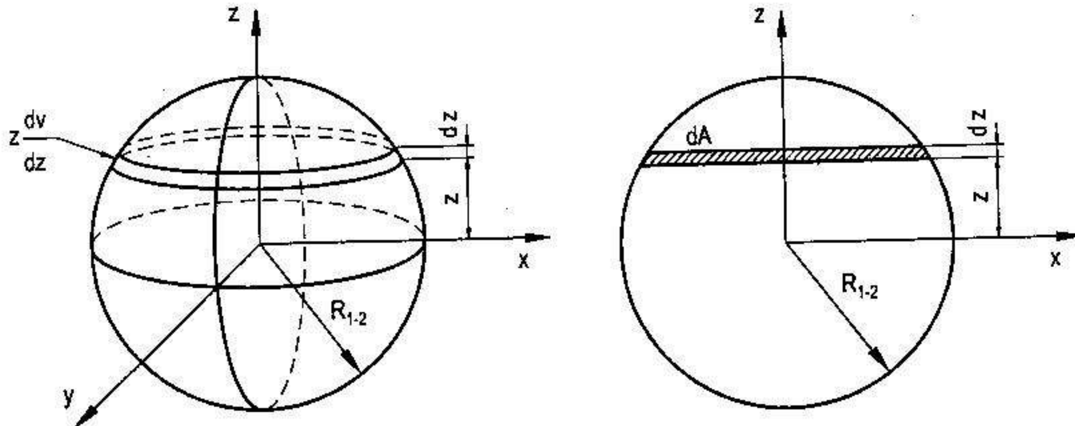
7.3.2. Keo tụ do khuấy trộn

Khi các hạt cặn và bông cặn có kích thước đạt tới 1 μm thì lực đẩy của chuyển động nhiệt mất tác dụng. Từ đây khả năng va chạm của các hạt phụ thuộc vào chuyển động tương đối giữa các hạt do dòng chảy của nước tạo ra. Đối với các hạt riêng biệt, điểm chuyển từ sự keo tụ do chuyển động nhiệt sang keo tụ do khuấy trộn là điểm keo tụ tạm thời, tại điểm đó hạt chuyển từ trạng thái phân tán của hệ keo sang trạng thái phân tán của các bông cặn có kích thước bé. Do các bông cặn chưa có kết cấu bền vững nên ở đây tác động của dòng chảy phải đảm bảo các hạt cặn có số lần va chạm là nhiều nhất nhưng không bị phá vỡ do lực va đập mạnh. Trong môi trường nước luôn tồn tại hai dạng dòng chảy là chảy tầng và chảy rối. Sự chuyển động của bông cặn phụ thuộc vào hai dạng dòng chảy trên.

7.3.2.1. Keo tụ bông cặn trong dòng chảy tầng

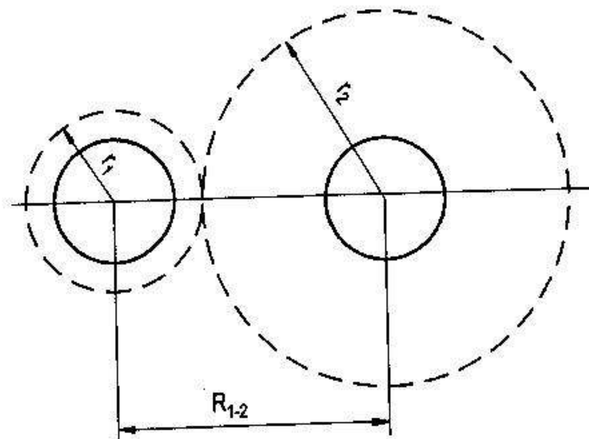
Xét hai hạt cặn 1 và 2 chuyển động trong dòng chảy tầng theo hướng trục x. Vận tốc của hạt cặn 2 là v. Theo hướng của trục z, vận tốc dòng chảy lớn dần theo gradien vận

tốc $\frac{dv}{dz}$. Hạt cặn 1 nằm cách bông cặn 2 một khoảng z theo hướng trục z, lúc đó vận tốc của bông cặn 1 so với mặt phẳng xOy là: $v+\frac{dv}{dz}$, còn vận tốc chuyển động tương đối của bông cặn 1 so với bông cặn 2 sẽ là: $v_{td} = z\frac{dv}{dz}$.



Hình 7-2: Mô hình về sự tác dụng lẫn nhau của các hạt trong dòng chảy tầng

Giả thiết hạt cặn 2 nằm ở gốc tọa độ. Theo nghiên cứu thấy rằng, lực tương tác giữa hai bông cặn xuất hiện khi khoảng cách giữa chúng giảm đến giá trị bằng tổng bán kính tác dụng của lực hút.



Hình 7-3: Mô hình bán kính tác dụng tương hỗ giữa các hạt

Số lượng hạt cặn 1 đi vào trong bề mặt hình cầu bán kính R_{12} trong một đơn vị thời gian bằng tích số của lưu lượng nước (q) đi qua hình cầu và số hạt cặn 1 nằm trong một đơn vị thể tích (n_1). Từ hình 7-3 ta có:

$$dq = v_{td}.dA \tag{7-8}$$

$$dq = z\frac{dv}{dz}.2.(R_{12}^2 - z^2)^{1/2}dz \tag{7-9}$$

trong đó:

q- lưu lượng nước;

A- tiết diện dòng chảy.

Trong một đơn vị thể tích, số bông cặn 1 có tương tác với hạt cặn 2 nằm ở tâm là:

$$N_1 = 4n_1.\int_0^{R_{12}} z.\frac{dv}{dz}\left(R_{12}^2 - z^2\right)^{1/2} dz \qquad (7\text{-}10)$$

Nếu thay gradien vận tốc bằng giá trị trung bình của nó theo thời gian và đặt $\frac{dv}{dz} = G$ giải phương trình (7-10) sẽ được:

$$N_1 = \frac{4}{3} n_1.G.R_{12}^3 \qquad (7\text{-}11)$$

Đối với n_2 hạt cặn 2 sẽ có n_2 tâm keo tụ và $R_{12} = r_1 + r_2$, đồng thời xét đến hiệu quả va chạm α_0. Số lượng tương tác của hai nhóm bông cặn theo thời gian sẽ là:

$$-\frac{dN_1}{dt} = N_{12} = \frac{4}{3}\alpha_0.n_1.n_2.(r_1 + r_2)^3.G \qquad (7\text{-}12)$$

Đối với hệ keo có các hạt giống nhau:

$$-\frac{dN_1}{dt} = N_{12} = \frac{4}{3}\alpha_0.n_1^2.R_{12}^3.G \qquad (7\text{-}13)$$

trong đó:

N_1- số lượng tương tác của nhóm cặn 1 với một cặn 2;

N_{12}- số lượng tương tác của 2 nhóm cặn 1 và 2;

n_1, n_2- số lượng bông cặn 1 và 2 trong một đơn vị thể tích nước;

α_0- hệ số hiệu quả tương tác;

G - gradien vận tốc;

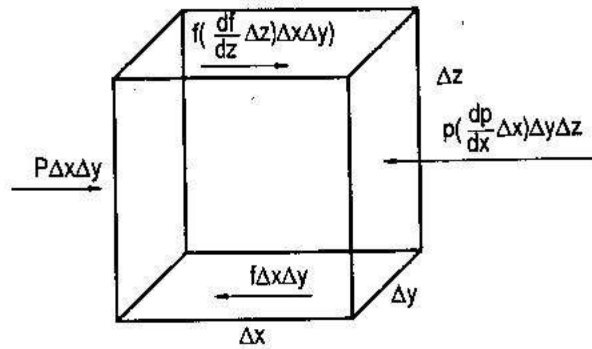
r_1,r_2- bán kính tương tác của các bông cặn 1 và 2.

Phương trình (7-13) biểu diễn vận tốc keo tụ của hệ đa phân tán trong dòng chảy tầng.

7.3.2.2. Keo tụ bông cặn trong dòng chảy rối

Trong dòng chảy rối, các phân tử nước cùng với các bông cặn chuyển động theo quỹ đạo không gian. Xét một khối chất lỏng (hình 7-4) trong môi trường nước, ở trạng thái tĩnh sự cân bằng giữa áp lực P và lực ma sát f tác dụng lên nó được biểu diễn bằng phương trình:

$$P\Delta z\Delta y + \left[f + \left(\frac{df}{dz}\right)\Delta z\right]\Delta x\Delta y = f\Delta x\Delta y + \left[P + \left(\frac{dP}{dx}\right)\Delta x\right]\Delta y\Delta x \qquad (7\text{-}14)$$



Hình 7-4: *Sơ đồ quan hệ cân bằng lực đối với thể tích nguyên tố chất lỏng trong dòng chảy rối*

Để cho lớp trên và lớp dưới của khối chất lỏng chuyển động tương đối với nhau với vận tốc $v_{td} = \frac{dv}{dz}$ (hay khối chất lỏng quay với vận tốc góc $\frac{dv}{dz}$, phải tiêu tốn một năng lượng bằng tích số của mômen quay (fΔxΔy) Δz với vận tốc góc dv/dz.

Do đó năng lượng tiêu hao cho một đơn vị thể tích chất lỏng trong một đơn vị thời gian sẽ là:

$$W = \frac{(f\Delta x\Delta y)\Delta z\frac{dv}{dz}}{\Delta x\Delta y\Delta z} = f.\frac{dv}{dz} \qquad (7\text{-}15)$$

trong đó:

$f\Delta x\Delta y$- lực ma sát tác dụng lên bề mặt dưới của khối chất lỏng;

Δz- khoảng cách cánh tay đòn;

$\frac{dv}{dz}$ - vận tốc góc của khối thể tích hay gradien vận tốc $G = \frac{dv}{dz}$;

$\Delta x\Delta y\Delta z = \Delta V$- thể tích khối chất lỏng;

f- lực ma sát được xác định:

$$f = \mu.\frac{dv}{dz} \qquad (7\text{-}16)$$

μ- độ nhớt động lực học của chất lỏng.

Kết hợp (7-15) và (7-16) sẽ được:

$$W = \mu.\left(\frac{dv}{dz}\right)^2 = \mu\,.\,G^2 \qquad (7\text{-}17)$$

Hoặc:

$$G = \sqrt{\frac{W}{\mu}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \qquad (7\text{-}18)$$

trong đó:

ε- năng lượng tiêu hao cho một đơn vị thể tích chất lỏng;

ν- độ nhớt động học của chất lỏng.

Phương trình (7-19) còn được viết:

$$G = \sqrt{\frac{W_1}{\mu.Q.t}} \qquad (7\text{-}19)$$

trong đó:

W_1- công tiêu hao để khuấy trộn;

Q - thể tích khuấy trộn;

t - thời gian khuấy trộn;

μ - độ nhớt động lực học của nước.

Phương trình (7-18), (7-19) cho phép xác định giá trị gradien vận tốc của dòng chảy rối khi khuấy trộn và sử dụng để tính toán cường độ khuấy trộn, làm chỉ tiêu để đánh giá mức độ keo tụ theo chuẩn số keo tụ.

Công thức (7-12) biểu diễn vận tốc keo tụ trong dòng chảy tầng, nó không đặc trưng cho chế độ chảy rối, nhưng kết quả thực nghiệm cho thấy có thể dùng công thức (7-12) và (7-19) để tính cho dòng chảy rối vì gradien vận tốc và kích thước của các xoáy trong dòng chảy rối tương ứng với các va chạm của hạt cặn, được xác định bởi cùng một thông số, đó là độ hấp thụ năng lượng cơ học của một đơn vị khối lượng chất lỏng.

So sánh vận tốc keo tụ do chuyển động nhiệt và vận tốc keo tụ do khuấy trộn bằng cách chia (7-13) cho (7-5) ta có:

$$\frac{-\frac{dN_t}{dt}(\text{khuấy trộn})}{-\frac{dN_t}{dt}(\text{chuyển động nhiệt})} = \frac{G.R^3}{3\pi DR} \qquad (7\text{-}20)$$

Nếu kích thước hạt keo tụ không lớn, tích số DR có thể thay bằng 2KT/3πμ.

trong đó:

K- hằng số Boltzmann. $K = 1{,}38.10^{-16}$

T- nhiệt độ tuyệt đối.

Phương trình (7-20) có thể viết:

$$\frac{-\frac{dN_t}{dt}(\text{khuấy trộn})}{-\frac{dN_t}{dt}(\text{chuyển động nhiệt})} = \mu\frac{G.R^3}{2.K.T} \qquad (7\text{-}21)$$

Giả sử có một quá trình keo tụ với cường độ khuấy trộn $G = 50.S^{-1}$, nhiệt độ nước 293°K, độ nhớt μ = 0,01 (G.s/cm^2), khi kích thước bông cặn đạt đến 5μm. Kết quả cho

thấy vận tốc hình thành bông cặn do khuấy trộn lớn hơn do chuyển động nhiệt 5000 lần. Như vậy, để có các bông cặn có kích thước lớn, với khả năng lắng cao thì quá trình keo tụ bằng khuấy trộn đóng vai trò chủ yếu.

Các công thức trên đều được xác định từ điều kiện va chạm của các hạt có dạng hình cầu hoặc đều cạnh. Còn sự tương tác của các hạt có hình dạng bất kỳ phức tạp hơn nhiều nên không xét đến.

7.3.3. Keo tụ tiếp xúc

Nguyên lý của sự keo tụ tiếp xúc là lợi dụng khả năng kết dính của các hạt cặn lên bề mặt của các hạt vật liệu lọc.

Về bản chất sự kết dính của các hạt cặn lên bề mặt vật liệu lọc là quá trình keo tụ, bởi vì muốn có kết dính phải tạo ra điều kiện thuỷ động thuận lợi cho các hạt cặn chuyển động gần các hạt của lớp vật liệu lọc để xuất hiện lực hút phân tử, đồng thời phải khử độ bền của hệ keo giảm lực đẩy tĩnh điện giữa chúng.

Quá trình hình thành bông cặn do keo tụ tiếp xúc diễn ra với vận tốc nhanh và hiệu quả hơn sự tạo thành bông cặn trong môi trường chất lỏng. Vì cường độ va chạm giữa các hạt cặn với các hạt vật liệu lọc có kích thước lớn, cao hơn nhiều so với cường độ va chạm giữa các hạt nhỏ với nhau. Ngoài ra các hạt cặn nhỏ tuy còn tích điện, nhưng dễ dàng dính kết với các hạt lớn không mang điện của lớp vật liệu lọc do lực hút phân tử. Thực tế cho thấy ngay cả khi nồng độ của hạt cặn chưa đủ để tạo ra điều kiện keo tụ trong môi trường nước, nhưng trong môi trường tiếp xúc quá trình keo tụ đã xảy ra.

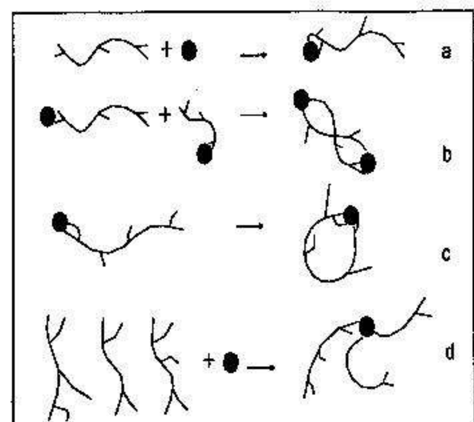
Quá trình keo tụ tiếp xúc hiệu quả nhất xảy ra ngay sau khi pha phèn vào nước. Trong keo tụ tiếp xúc, liều lượng phèn tương ứng với ngưỡng keo tụ ít hơn phèn dùng để keo tụ cặn theo các phương pháp khác, thời gian keo tụ ngắn hơn và năng suất của công trình xử lý cao hơn.

7.4. TĂNG CƯỜNG QUÁ TRÌNH KEO TỤ

Quá trình keo tụ thời gian có thể rút ngắn bằng cách cho vào nước những chất tăng cường cho quá trình keo tụ. Trong một số trường hợp các chất tăng cường quá trình keo tụ có thể thay phèn để keo tụ cặn khi các chất lơ lửng ở trong nước ở trạng thái tập hợp không bền và có nồng độ cao.

Các chất dùng để tăng cường quá trình keo tụ là các pôlyme, các pôlyme này có thể chia ra:

- Pôlyme vô cơ như axit silicxic hoạt tính.
- Pôlyme hữu cơ như poliacriamit.



Hình 7-5: Sơ đồ quá trình keo tụ theo cơ chế bắc cầu

Khi tăng cường quá trình keo tụ là các pôlyme, nhờ cấu trúc mạch dài, các đơn phân tử pôlyme

hấp phụ lên bề mặt keo, tạo ra cầu nối với nhau, hình thành bông keo tụ có kích thước lớn làm tăng vận tốc lắng của các hạt keo (hình 7-5). Sự tương tác có thể xảy ra:

- Phân tử pôlyme hấp phụ hạt keo tại một đầu (a)

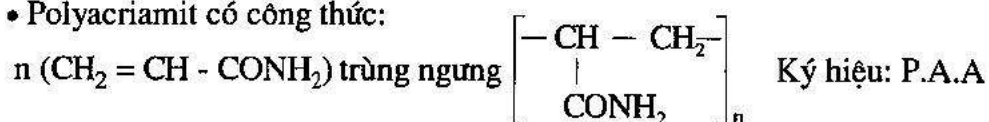
- Sau đó 2 hạt keo bị hấp phụ kết hợp với nhau, chất pôlyme trở thành cầu nối giữa 2 hạt keo. Nếu như hạt keo đã keo tụ xuất hiện lực đẩy mạnh hơn lực hút hạt keo có khả năng bị phân huỷ (b).

- Phân tử pôlyme không thể khép kín hai đầu, nếu khép kín không xảy ra quá trình keo tụ (c).

- Chất pôlyme dư có thể tồn tại ở dạng cấu trúc xốp (d).

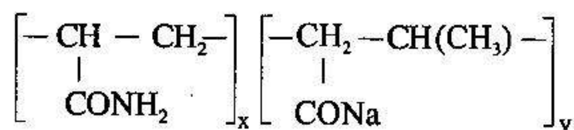
Vì vậy lượng pôlyme đưa vào nước cũng chỉ cần đến một giá trị tối ưu, vượt qua giới hạn tối ưu đó, quá trình hấp phụ có hiệu quả kém đi, đó là tạo ra sự cân bằng trong hệ keo như vậy không thể xảy ra quá trình keo tụ.

• Polyacriamit có công thức:

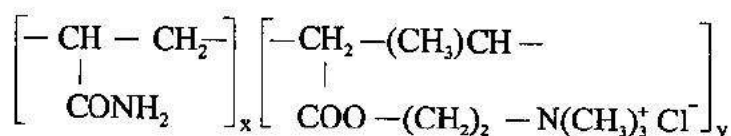


P.A.A hoà tan trong nước không mang điện loại này gọi là polime N (Nonionic).

- Khi P.A.A được đồng trùng ngưng với acrylat hoặc metyl acrylat sẽ tạo ra copôlyme A (Anionic) mang điện tích âm:



- Khi P.A.A đồng trùng ngưng với acryloyl ôxietyl - triankyl clorua sẽ tạo ra polem C (Cationic) mang điện tích dương:

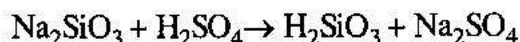


Nồng độ P.A.A cho vào nước vào khoảng 1 mg/l làm cho quá trình keo tụ bằng phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$ tăng nhanh từ 10 - 20 lần và giảm lượng chất làm keo tụ từ 2 - 3 lần. Ngoài ra còn làm tăng vận tốc lọc và không làm thay đổi vị của nước.

P.A.A kỹ thuật trong suốt, màu vàng lục, nhờn. Trong không khí P.A.A bay hơi, trở thành chất dẻo mỏng và dòn. Vì vậy cần bảo quản P.A.A trong các bình kín ở nhiệt độ lớn hơn 0°C. Dung dịch P.A.A kỹ thuật không ảnh hưởng đến máy móc, thiết bị công trình làm sạch nước.

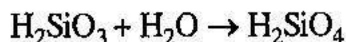
• Axit silicic hoạt tính (AK) được điều chế trực tiếp tại các trạm xử lý nước bằng cách là dùng dung dịch thuỷ tinh lỏng Na_2SiO_3 và axit sunfuric H_2SO_4 với tỉ lệ: 1 lít dung dịch Na_2SiO_3 nồng độ 5% và 40 ml axit H_2SO_4 nồng độ 22 - 23%.

Axit H_2SO_4 sẽ trung hoà độ kiềm của dung dịch Na_2SiO_3 tạo ra axit metasilicic H_2SiO_3:



$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SiO_3 + Na_2SO_4$$

Axit metasilicic bị thuỷ phân tạo thành axit octosilicic (AK).



$$H_2SiO_3 + H_2O \rightarrow H_2SiO_4$$

Axit octosilicic tự trùng hợp tạo ra trong nước những hạt keo tích điện âm. Quá trình này cần phải có thời gian khoảng 1,5 - 2 giờ. A.K có khả năng đẩy mạnh quá trình keo tụ các hạt keo tích điện dương (hyđrôxit nhôm, hyđrôxit sắt).

Lượng tối ưu A.K được xác định bằng thực nghiệm thường không vượt quá 10 mg/l tính theo SiO_2.

Để hoạt hoá axit silicic ngoài các axit vô cơ, còn có thể dùng những chất hoạt hoá khác như: sunfat nhôm $Al_2(SO_4)_3$, khí clo Cl_2, khí cacbonic CO_2, sunfat amoni.

$(NH_4)_2SO_4$.... Việc lựa chọn chất hoạt hoá phụ thuộc vào khả năng điều kiện thực tế của từng trạm xử lý.

A.K có những ưu điểm so với các chất tăng cường keo tụ khác là:

- Kỹ thuật pha chế A.K đơn giản, giá thành hạ.
- Phạm vi áp dụng rộng rãi hơn. Cho phép sử dụng với liều lượng chất keo tụ khác nhau và có pH khác nhau.

Chương 8

QUÁ TRÌNH KHỬ SẮT VÀ MANGAN

8.1. QUÁ TRÌNH KHỬ SẮT

8.1.1. Đặt vấn đề

Các nguồn nước thiên nhiên bao gồm nước mặt và nước ngầm đều có chứa sắt. Hàm lượng và dạng tồn tại của sắt tuỳ thuộc vào từng loại nguồn nước, điều kiện môi trường và nguồn gốc tạo thành.

Đối với nguồn nước mặt, sắt tồn tại ở dạng hợp chất hoá trị III không tan ở dạng keo hay huyền phù hoặc ở dạng hợp chất hữu cơ phức tạp ít tan. Hàm lượng sắt trong nước mặt thường không lớn và sẽ được khử trong quá trình làm trong, khử màu nước.

Còn trong nước ngầm, sắt thường tồn tại ở dạng ion sắt hoá trị II, là thành phần của các muối hoà tan như bicacbonat, sunphat, clorua... Nếu địa tầng nước được bổ cập bởi nguồn nước sông có nhiều chất hữu cơ hay nước đầm lầy, thì sắt tồn tại ở dạng hợp chất hữu cơ.

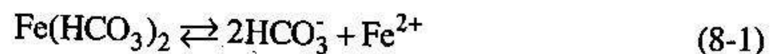
Nước có hàm lượng sắt cao, làm cho nước có mùi tanh và có nhiều cặn bẩn màu vàng, làm ảnh hưởng đến chất lượng nước cấp cho sinh hoạt và sản xuất. Do đó trong nước có hàm lượng sắt lớn hơn giới hạn cho phép thì phải tiến hành khử sắt.

8.1.2. Các phương pháp khử sắt

8.1.2.1. Quá trình khử sắt bằng phương pháp làm thoáng

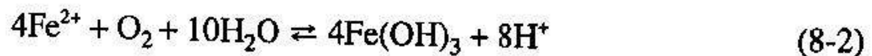
a) Động học của quá trình ôxi hoá

Khử sắt bằng phương pháp làm thoáng là dựa trên nguyên lý ôxi hoá Fe(II) thành Fe(III) bằng ôxi không khí. Trong nước ngầm sắt thường ở dạng bicacbonat $Fe(HCO_3)_2$, đây là muối không bền vững và dễ bị thuỷ phân. Quá trình đó diễn ra:



$$Fe(HCO_3)_2 \rightleftarrows 2HCO_3^- + Fe^{2+} \quad (8\text{-}1)$$

Khi làm thoáng trong nước có ôxi hoà tan:

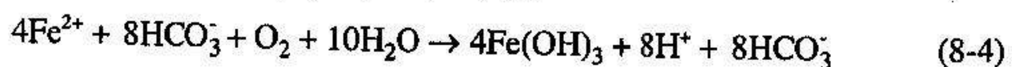


$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O \rightleftarrows 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \quad (8\text{-}2)$$



$$H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows H_2O + CO_2 \quad (8\text{-}3)$$

Tổng hợp các phương trình (8-1), (8-2) và (8-3) có:



$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^+ + 8HCO_3^- \quad (8\text{-}4)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng vận tốc của phản ứng ôxi hoá trên hoặc sự biến thiên nồng độ sắt II theo thời gian t được xác định:

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = K\frac{C_{O_2}.C_{Fe_0^{2+}}}{C_{H^+}^2} \tag{8-5}$$

trong đó:

$C_{Fe_0^{2+}}$ - hàm lượng sắt II trong nước nguồn;

$C_{Fe^{2+}}$ - hàm lượng sắt II trong nước sau thời gian phản ứng t;

C_{O_2} - hàm lượng ôxi hoà tan trong nước;

C_{H^+} - hàm lượng ion hydrô;

K - hằng số vận tốc phản ứng;

t - thời gian phản ứng.

Theo (8-5) vận tốc của phản ứng phụ thuộc vào hàm lượng ion H^+ được giải phóng. Tuy nhiên nước ngầm thường chứa ion HCO_3^- với hàm lượng lớn và có tác dụng như những dung dịch đệm. Các ion H^+ được giải phóng từ phản ứng “xi hoá sắt II sẽ kết hợp với các ion HCO_3^- như vậy có thể coi hàm lượng ion H^+ trong nước là không đổi. Giải phương trình (8-5) sẽ được:

$$C_{Fe^{2+}} = C_{Fe_0^{2+}}.e^{\frac{-K.C_{O_2}.t}{C_{H^+}}} \tag{8-6}$$

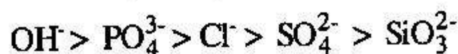
Từ phương trình (8-6), tốc độ ôxi hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} phụ thuộc vào nồng độ sắt ban đầu có trong nước, nồng độ O_2 hoà tan và nồng độ ion H^+ của nước.

b) Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ôxi hoá

Đối với quá trình khử sắt ở thực tế vận tốc phản ứng không những phụ thuộc vào các yếu tố trên: pH, $C_{Fe_0^{2+}}$, C_{O_2} mà còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác trong nước:

- Trong nước có chứa các cation đồng, mangan, coban... (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}...) do tác dụng xúc tác của chúng mà quá trình ôxi hoá diễn ra nhanh hơn nhiều.

- Các anion OH^-, PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-},.... cũng ảnh hưởng đến vận tốc của phản ứng do bản chất anion, vận tốc khi ái lực tạo phức với Fe^{2+} cũng tăng theo quy luật sau:



$$OH^- > PO_4^{3-} > Cl^- > SO_4^{2-} > SiO_3^{2-}$$

- Các chất hữu cơ có trong nước, một số chất hữu cơ thúc đẩy phản ứng (axit xitric), còn hầu hết là cản trở phản ứng với mức độ khác nhau từ vừa (axit glutamic) đến mạnh (axit tanic). Khả năng kìm hãm phản ứng ôxi hoá Fe^{2+} là do sự tạo phức giữa Fe^{2+} với chất hữu cơ.

- Bề mặt chất rắn: Bề mặt chất rắn thúc đẩy phản ứng do bề mặt đó có khả năng hấp phụ Fe^{2+}. Trong số các chất rắn $Fe(OH)_3$ là quan trọng nhất vì $Fe(OH)_3$ là sản phẩm của quá trình ôxi hoá Fe^{2+}.

Như vậy phản ứng ôxi hoá Fe^{2+} bằng ôxi là rất phức tạp, nó chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố.

c) Quá trình điện hoá trong quá trình khử sắt

Khử sắt bằng ôxi của không khí, quá trình ôxi hoá khử xảy ra như sau:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Thế ôxi hoá khử cần thiết trong dung dịch để ôxi hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} được xác định theo phương trình của Nerst:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ox}}{C_{kh}} \qquad (8\text{-}7)$$

trong đó:

E_0- thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn;

n- số điện tử trao đổi;

C_{ox}- nồng độ của chất ôxi hoá (Fe^{3+});

C_{kh}- nồng độ của chất khử (Fe^{2+}).

Phương trình (8-7) cho thấy nếu trong dung dịch, nồng độ chất ôxi hoá lớn hơn nồng độ chất khử ($C_{ox} > C_{kh}$) thì muốn đưa ion của chất khử (Fe^{2+}) sang ion của chất ôxi hoá (Fe^{3+}) phải cấp cho dung dịch một thế lớn hơn thế tiêu chuẩn vì $\frac{C_{ox}}{C_{kh}} > 1$ do đó $\lg \frac{C_{ox}}{C_{kh}} > 0$ và $E > E_0$. Ngược lại nếu $C_{ox} < C_{kh}$ thì $E < E_0$. Thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn $E_0 = 0,771V$.

- Nếu nồng độ ion Fe^{2+} lớn hơn nồng độ ion Fe^{3+} 10 lần để ôxi hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} cần cấp cho dung dịch một thế lớn:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{10} = 0,712V$$

- Nếu nồng độ ion Fe^{2+} lớn hơn nồng độ ion Fe^{3+} 100 lần thì thế ôxi hoá khử chỉ cần lớn hơn 0,653V. Như vậy nếu giảm nồng độ ion Fe^{3+} bằng việc tạo thành $Fe(OH)_3$ thì thế ôxi hoá khử sẽ giảm đi. Tích số hoà tan của $Fe(OH)_3$ tại nhiệt độ t = 25°C là:

$$K_{Fe(OH)_3} = C_{Fe^{3+}} . C^3_{OH^-} = 10^{-37,2} \qquad (8\text{-}8)$$

Tích số ion của nước $K_{H_2O} = C_{H^+} . C_{OH^-} = 10^{-14} \rightarrow C_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_{H^+}}$

Thay C_{OH^-} vào (8-8) sẽ được:

$$C_{Fe^{3+}}.\frac{10^{-42}}{C_{H^+}^3}=10^{-37,2} \text{ hoặc } C_{Fe^{3+}}=10^{4,8}.C_{H^+}^3 \quad (8\text{-}9)$$

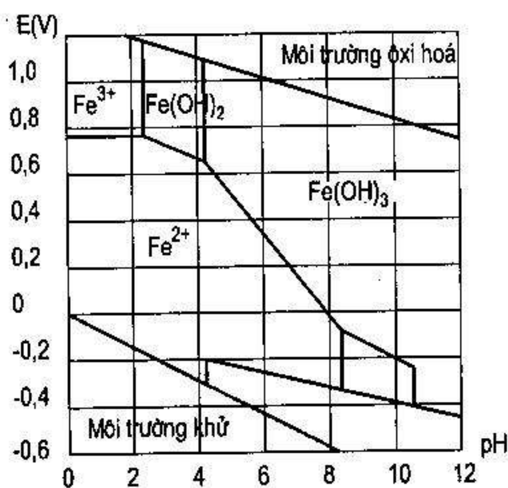
Thay trị số $C_{Fe^{3+}}$ từ (8-9) vào (8-7) sẽ có:

$$E=0,89-0,177pH-0,59\lg f_1.C_{Fe^{2+}} \quad (8\text{-}10)$$

Đối với nước ngầm có tổng hàm lượng muối nhỏ hơn 1000 mg/l có thể coi hệ số hoạt hoá $f_1 = 1$ và để đảm bảo sau khi ôxi hoá lượng Fe^{2+} ($C_{Fe^{2+}}$) còn lại trong nước là 0,3 mg/l. Thế ôxi hoá khử cần thiết để ôxi hoá hết Fe^{2+} thành Fe^{3+} được xác định:

$$E = 1,34 - 0,177pH \quad (8\text{-}11)$$

Phương trình (8-11) cho thấy nếu pH của nước càng lớn thì thế ôxi hoá khử cần thiết càng bé, quá trình khử sắt diễn ra càng nhanh. Nhưng với nguồn nước ngầm thường có giá trị thế ôxi hoá khử gần bằng không, giá trị pH nhỏ hơn 7,5 nên sắt (II) luôn ở dạng hoà tan và không bị ôxi hoá.



Hình 8-1: Biểu đồ ổn định của sắt trong nước ngầm

Hình (8-1) cho thấy khi pH < 4,5, nếu thế ôxi hoá khử trong nước E > 0,8V, sắt tồn tại ở dạng Fe^{2+} hoà tan. Nếu trong nước có sunfua, khi thế ôxi hoá khử E <- 0,2V, pH > 4,5 sẽ tạo ra lắng đọng FeS. Nếu pH = 4,5 ÷ 8, E = 0,8 ÷ 0,05V, sắt Fe^{2+} bị ôxi hoá thành Fe^{3+} và lắng đọng cặn ở dạng $Fe(OH)_3$. Khi pH >10,3 trong nước lắng đọng cặn $Fe(OH)_3$.

Ôxi hoà tan trong nước là chất ôxi hoá và làm tăng thế ôxi hoá khử của nước. Quá trình ôxi hoá khử diễn ra:



$$O_2 + 4e + 2H_2O \rightleftarrows 4OH^- \quad (8\text{-}12)$$

Thế ôxi hoá khử của phản ứng:

$$E_{O_2/H_2O} = E_o + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{ox}}{C_{kh}} \quad (8\text{-}13)$$

trong đó:

E_o- thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn $E_0 = 0,407$;

n- số điện tử trao đổi, n = 4;

C_{ox}- nồng độ của chất ôxi hoá C_{O_2};

C_{kh}- nồng độ của chất khử C_{OH^-}.

$$\lg C_{kh} = \lg C_{OH^-} = pH - 14$$

Thay vào (8-13) sẽ có:

$$E_{O_2/H_2O} = 1,231 - 0,059pH + 0,145\lg C_{O_2} \qquad (8\text{-}14)$$

C_{O_2} là nồng độ chất ôxi hoá hay là nồng độ ôxi hoà tan trong nước.

Phương pháp khử sắt bằng ôxi của không khí hay là phương pháp làm thoáng được lựa chọn làm quy trình khử sắt phải đạt mức

$$E_{O_2/H_2O} > 3E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \qquad (8\text{-}15)$$

Đối với nước ngầm, trong nước ngoài Fe^{3+} đôi khi còn chứa các hợp chất của lưu huỳnh ở dạng khí H_2S hoà tan, dạng ion HS^- hoặc S^{2-}. Các hợp chất này là chất khử đối với sắt nên ảnh hưởng rất lớn đến quá trình ôxi hoá sắt. Với giá trị của pH = 6 ÷ 8 quá trình ôxi hoá khử của các hợp chất sunfua xảy ra:



$$S^{2-} - 2e \rightleftarrows S \qquad (8\text{-}16)$$

Thế ôxi hoá khử sẽ là:

$$E_{S/S^{2-}} = E_0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_S}{C_{S^{2-}}} \qquad (8\text{-}17)$$

Thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn E_0 = -0,48V tại nhiệt độ t = 25°C

Số điện tử trao đổi :

$$E_{S/S^{2-}} = -0,48 + \frac{0,059}{2}\lg\frac{C_S}{C_{S^{2-}}} \qquad (8\text{-}18)$$

Nếu trong nước có ôxi hoà tan phản ứng ôxi hoá S^{2-} diễn ra trước :



$$H_2S + O_2 \rightarrow 2S + H_2O \qquad (8\text{-}19)$$

Ôxi còn dư sau phản ứng trên sẽ tiếp tục ôxi hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+}, nếu như thế ôxi hoá khử do ôxi tạo ra lớn hơn thế ôxi hoá khử trong quá trình ôxi hoá sắt:

$$E_{O_2/H_2O} - E_{S/S^2} > E_{O_2/H_2O} + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \qquad (8\text{-}20)$$

Nếu trong nước ngầm còn chứa các chất hữu cơ thì một phần ôxi hoà tan sẽ tham gia quá trình phân huỷ các chất hữu cơ. Trường hợp này, lượng ôxi hoà tan cần thiết cho các phản ứng ôxi hoá được xác định:

$$C_{O_2 \text{hòa tan}} > C_{O_2 \text{độ ôxi hóa}} + 0,47C_{H_2S} + 0,15C_{Fe^{2+}} \qquad (8\text{-}21)$$

trong đó:

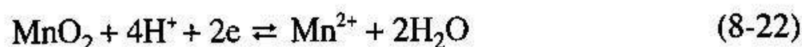
$C_{O_2 \text{hòa tan}}$ - lượng ôxi cần thiết để ôxi hoá;

$C_{O_2 độ ôxi hóa}$ - lượng ôxi hoá cần thiết để ôxi hoá các chất hữu cơ;

C_{H_2S} - lượng sunfua hiđrô có trong nước;

$C_{Fe^{2+}}$ - lượng sắt hoá trị II có trong nước.

Khi trong nước ngầm còn có mangan và pH = 6 ÷ 8 sẽ tồn tại sự cân bằng ôxi hoá khử của mangan:



$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \quad (8\text{-}22)$$

Thế ôxi hoá khử của quá trình là:

$$E_{MnO_2/Mn^{2+}} = E_o + \frac{0,059}{n} lg \frac{C_{MnO_2} . C_{H^+}}{C_{Mn^{2+}}} \quad (8\text{-}23)$$

Thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn tại t = 25°C, E_o = 1,23V. Thay vào (8-18) sẽ có:

$$E_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,23 - 0,12pH - 0,03 lg C_{Mn^{2+}} \quad (8\text{-}24)$$

Nếu thế ôxi hoá khử của nước sau làm thoáng $E_{O_2/H_2O} > E_{Mn^{4+}/Mn^{2+}}$ thì ion Mn^{2+} sẽ ôxi đến Mn^{4+} và MnO_2 được tạo thành sẽ là chất xúc tác đẩy nhanh quá trình ôxi hoá sắt, do thế tiêu chuẩn E_o của mangan lớn hơn E_o của sắt. Nếu thế ôxi hoá khử $E_{O_2/H_2O} > E_{Mn^{4+}/Mn^{2+}}$ thì ion Mn^{2+} không bị ôxi hoá thành Mn^{4+}, ôxít mangan không được tạo ra và sự tồn tại của ion Mn^{2+} không ảnh hưởng đến quá trình khử sắt.

8.1.2.2. Quá trình khử sắt bằng phương pháp hoá học

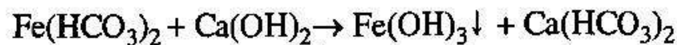
Đối với nguồn nước, khi trong nước có chất hữu cơ, các tổ hợp chất hữu cơ tạo thành keo bảo vệ của ion sắt, keo này ngăn cản quá trình thuỷ phân và ôxi hoá sắt. Trong các trường hợp này muốn khử sắt trước hết phải phá vỡ màng bảo vệ hữu cơ bằng các chất ôxi hoá mạnh. Khi hàm lượng sắt trong nước cao đồng thời tồn tại cả H_2S thì lượng ôxi thu được bằng làm thoáng không đủ để ôxi hoá toàn bộ H_2S và sắt, vì vậy phải dùng phương pháp hoá học nghĩa là dùng các hoá chất để khử sắt.

a) Khử sắt bằng vôi

Phương pháp này áp dụng cho cả nguồn nước mặt và nguồn nước ngầm. Do thiết bị pha chế vôi có kích thước lớn, việc quản lý phức tạp nên trong thực tế chỉ áp dụng khi tiến hành khử sắt đồng thời với các quá trình xử lý khác như ổn định nước bằng chất kiềm hoặc làm mềm nước bằng vôi và sôđa.

Khi cho vôi vào nước, pH của nước tăng lên tức là nồng độ ion OH^- cũng tăng lên, các ion Fe^{2+} thuỷ phân nhanh chóng tạo thành $Fe(OH)_2$ và lắng xuống một phần. Lúc này thế ôxi hoá khử tiêu chuẩn của hệ $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$ giảm xuống, do đó sắt (II) dễ

dàng chuyển hoá thành Fe (III) trong quá trình ôxi hoá. Sắt (III) ở dạng $Fe(OH)_3$ kết tủa thành bông cặn dễ dàng lắng xuống. Quá trình phản ứng diễn ra:



$$Fe(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + Ca(HCO_3)_2$$

Lượng vôi cần thiết để khử sắt:

$$C_{CaO} = 0,8C_{CO_2} + 1,8C_{Fe^{2+}} \quad (mg/l) \qquad (8\text{-}25)$$

trong đó:

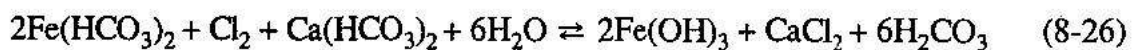
C_{CaO}- hàm lượng vôi để khử sắt (mg/l);

C_{CO_2} - hàm lượng cacbonic tự do có trong nước (mg/l);

$C_{Fe^{2+}}$ - hàm lượng sắt (II) có trong nước (mg/l).

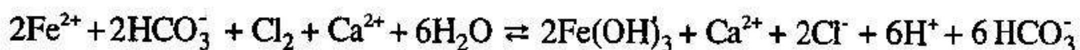
b) Khử sắt bằng clo

Khi cho clo vào nước, clo sẽ ôxi hoá sắt (II) thành sắt (III):



$$2Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + CaCl_2 + 6H_2CO_3 \qquad (8\text{-}26)$$

Hoặc viết dưới dạng phương trình ion:



$$2Fe^{2+} + 2HCO_3^- + Cl_2 + Ca^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + Ca^{2+} + 2Cl^- + 6H^+ + 6HCO_3^-$$

Vận tốc của quá trình ôxi hoá:

$$-\frac{dC_{Fe^{2+}}}{dt} = K.\frac{C_{Fe^{2+}}.C_{Cl_2}^{1/2}}{C_{Cl^-}.C_{H^+}^3} \qquad (8\text{-}27)$$

Từ (8-26) thấy rằng, để ôxi hoá 1 mg Fe^{2+} cần 0,64 mg Cl_2 và đồng thời độ kiềm của nước giảm 0,018 mg-đl/l và từ (8-22) cũng cho thấy quá trình ôxi hoá sắt (II) bằng clo tăng nhanh khi giảm nồng độ ion H^+, tức là tăng pH của nước.

Tuy nhiên clo là chất ôxi hoá mạnh có $E_o = 1,36V$, nên phản ứng ôxi hoá sắt vẫn xảy ra nhanh khi $pH \geq 5$.

Khi trong nước có muối hoà tan của các hợp chất amôni, việc ôxi hoá bằng clo sẽ không có lợi bởi vì clo tự do trong nước kết hợp với các muối của amôni tạo thành cloramin. Thế ôxi hoá khử của cloramin $E_o = 0,76V$ bằng một nửa thế ôxi hoá khử của clo, vì vậy quá trình ôxi hoá bị chậm lại.

Cùng với việc khử sắt bằng clo, các chất hữu cơ cũng được khử khỏi nước, vì vậy lượng clo sử dụng sẽ tăng lên. Liều lượng clo bổ xung để khử chất hữu cơ được xác định:

$$P_{Cl_2} = 0,5C_{O_2} \ (mg/l) \qquad (8\text{-}28)$$

trong đó : C_{O_2} - nồng độ ôxi đuợc chuyển đổi từ độ ôxi hoá tính theo $KMnO_4$ (mg/l).

c) Khử sắt bằng Permanganat kali ($KMnO_4$)

Khử sắt bằng $KMnO_4$, quá trình kết thúc nhanh vì cặn $Mn(OH)_4$ được tạo thành là nhân tố xúc tác cho quá trình khử sắt. Quá trình ôxi hoá sắt (II) thành sắt (III) khi dùng $KMnO_4$ diễn ra:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (8\text{-}29)$$

Thế ôxi hoá khử của cặp (MnO_4^- + $8H^+$)/(Mn^{2+} + $4H_2O$) E_o = 1,54V và của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} E_o = 0,77V.

Qua đó thấy rằng tất cả những chất ôxi hoá có thế khử cao hơn các giá trị trên đều có thể sử dụng để ôxi hoá Fe^{2+}, Mn^{2+} thành Fe^{3+} và Mn^{4+}

Từ (8-29) hệ số cân bằng được xác định:

$$K = \frac{C_{Mn^{2+}} \times C^5_{Fe^{3+}}}{C_{MnO_4^-} \times C^8_{H^+} \times C^5_{Fe^{2+}}} = 10^{63,5} \qquad (8\text{-}30)$$

Như vậy nồng độ ion do phản ứng tạo ra lớn hơn $10^{63,5}$ lần nồng độ các ion bị ôxi hoá. Trong quá trình khử sắt, các ion Fe^{3+} được tạo thành sẽ thuỷ phân và tạo bông cặn ngay nên nồng độ ion Fe^{3+} còn lại trong nước là không đáng kể. Vì thế phản ứng (8-29) là phản ứng không thuận nghịch, chỉ xảy ra theo chiều thuận nhanh và triệt để. Để khử 1 mg Fe^{2+} cần 0,56 mg $KMnO_4$.

8.2. QUÁ TRÌNH KHỬ MANGAN

8.2.1. Quá trình khử mangan bằng ôxi của không khí

Trong nước ngầm mangan tồn tại đồng thời với sắt, có hoá trị II trong nước mặt ở dạng keo hữu cơ. Tác hại của mangan cũng giống như tác hại của sắt nhưng ở mức độ cao hơn. Do vậy việc khử mangan thường được tiến hành đồng thời với việc khử sắt bằng ôxi của không khí.

Mangan (II) hoà tan khi bị ôxi hoá sẽ chuyển thành mangan và mangan (IV) ở dạng hydrôxit kết tủa $Mn(OH)_4$. Quá trình diễn ra:



$$Mn(HCO_3)_2 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_4 + 4H^+ + 4HCO_3^- \qquad (8\text{-}31)$$

Từ (8-31) thấy rằng quá trình khử mangan phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ của nước. Khi nồng độ ion H^+ càng nhỏ hay pH càng cao thì quá trình ôxi hoá và thủy phân mangan càng lớn. Như vậy quá trình ôxi hoá mangan sẽ đạt hiệu quả cao nhất ở một giá trị pH nhất định nào đó. Thế ôxi hoá khử của quá trình khử mangan:

$$E_{Mn^{4+}/Mn^{2+}} = 1,23 - 0,13pH - 0,031ga_{Mn^{2+}} \qquad (8\text{-}32)$$

$$a_{Mn^{2+}} = f_{Mn^{2+}} C_{Mn^{2+}}$$

trong đó:

$a_{Mn^{2+}}$ - hoạt độ của ion Mn^{2+};

$f_{Mn^{2+}}$ - hệ số hoạt độ;

$C_{Mn^{2+}}$ - nồng độ ion Mn^{2+} trong nước.

Trong môi trường nước hệ số hoạt độ $f_{Mn^{2+}} = 0,6$ và để đảm bảo nồng độ mangan trong nước $C_{Mn^{2+}} = 0,2$ mg/l theo tiêu chuẩn, hoạt độ của ion Mn^{4+} sẽ là: $a_{Mn^{2+}} = 0,6 \times 0,2$.

Thay vào (8-32) sẽ có thế ôxi hoá khử cần thiết của quá trình khử mangan:

$$E = 1,29 - 0,12\,pH \qquad (8\text{-}33)$$

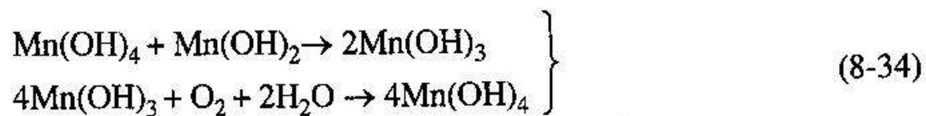
Thực tế phương pháp làm thoáng, quá trình ôxi hoá diễn ra ngay với các chất dễ bị ôxi hoá có trong nước, vì vậy đến mangan thế ôxi hoá khử của nước chỉ còn lại E = 0,2V. Thay vào (8-33) thấy rằng để đưa hàm lượng mangan trong nước còn 0,2 mg/l thì giá trị pH xấp xỉ 9.

Thực nghiệm cho thấy rằng khi pH < 8 và không có chất xúc tác, quá trình ôxi hoá mangan (II) thành mangan (IV) diễn ra rất chậm. Giá trị tối ưu của pH nằm trong khoảng từ 8,5 - 9,5. Trong vùng pH này quá trình thuỷ phân mới có khả năng xảy ra. Động học của quá trình ôxi hoá Mn^{2+} cũng giống với ôxi hoá Fe^{2+}, đó là tỉ lệ bậc một đối với nồng độ O_2 và nồng độ Mn^{2+}, tỉ lệ bậc hai đối với nồng độ OH^-. Tuy nhiên giữa chúng có sự khác nhau, đó là sản phẩm ôxi hoá của Mn^{2+} là Mn^{3+} và Mn^{4+}, trong khi đó sản phẩm ôxi hoá của Fe^{2+} chỉ là Fe^{3+}. Sự khác biệt này là quá trình ôxi hoá Mn^{2+} có tính chất tự xúc tác, trong khi hiệu ứng này là không đáng kể đối với Fe^{2+}, O_2. Điều đó có nghĩa là sản phẩm hình thành MnO_2 có tác dụng xúc tác tiếp theo quá trình ôxi hoá Mn^{2+} với ôxi. Ôxi hoá Mn^{2+} theo cơ chế tự xúc tác xảy ra theo hai giai đoạn:

- Hấp phụ Mn^{2+} trên bề mặt ôxit mangan xảy ra nhanh.

- Ôxi hoá Mn^{2+} với ôxi trên bề mặt với vận tốc chậm, giai đoạn này quyết định vận tốc chung cho cả quá trình.

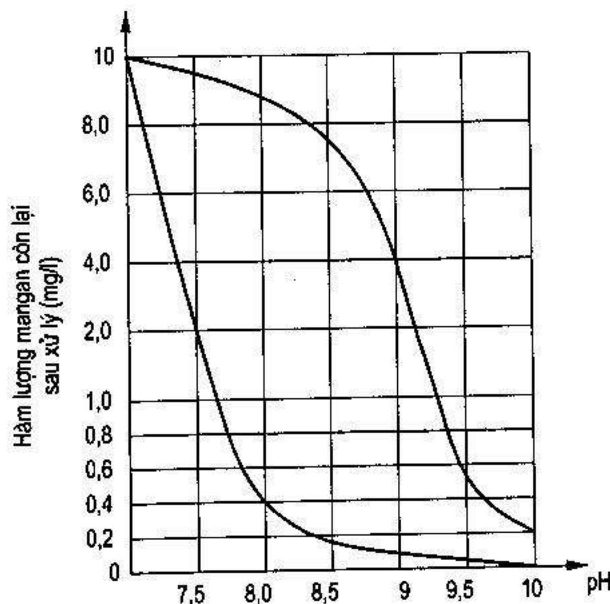
Dựa trên hiện tượng đó, người ta chế tạo ra được các vật liệu lọc để loại bỏ mangan trong nước bằng cách kết tủa lớp MnO_2 lên lớp vật liệu lọc như cát thạch anh. Tạo ra lớp ôxit mangan có diện tích bề mặt lớn, có độ bám dính cao quyết định chất lượng của vật liệu lọc. Hoặc trong thực tế quá trình khử mangan bằng ôxi của không khí và khi nước qua bể lọc $Mn(OH)_4$ được tạo thành phủ dần lên các hạt của lớp vật liệu lọc, lớp $Mn(OH)_4$ có tác dụng là chất xúc tác hấp phụ các ion Mn^{2+} và ôxi hoá các ion Mn^{2+} theo phương trình:



$$\left.\begin{aligned} Mn(OH)_4 + Mn(OH)_2 &\rightarrow 2Mn(OH)_3 \\ 4Mn(OH)_3 + O_2 + 2H_2O &\rightarrow 4Mn(OH)_4 \end{aligned}\right\} \quad (8\text{-}34)$$

Lớp phủ $Mn(OH)_4$ được tạo thành lại tham gia vào phản ứng mới và cứ như vậy tạo ra một chu trình phản ứng liên tục. Do đó hiệu quả khử mangan sẽ phụ thuộc vào lớp $Mn(OH)_4$ do chính bản thân quá trình khử tạo ra trên bề mặt hạt lọc.

Biểu đồ của hình (8-2) cho thấy vai trò quan trọng của lớp xúc tác đến hiệu quả khử mangan bằng ôxi. Khi chưa có lớp xúc tác, hiệu quả khử chỉ đạt được với pH > 9, nếu có xúc tác phản ứng hiệu quả ngay khi pH = 8,2



Hình 8-2: Hiệu quả của chất xúc tác của quá trình khử Mn bằng ôxi

8.2.2. Quá trình khử mangan bằng các phương pháp khác

a) Phương pháp hóa học

Là phương pháp sử dụng các chất ôxi hoá mạnh như: clo, ôzôn, permanganat kali để ôxi hoá Mn^{2+} thành Mn^{4+}. Clo ôxi hoá Mn^{2+} ở pH = 7 với thời gian từ 60 - 90 phút. clođiôxit (ClO_2) và ôzôn (O_3) ôxi hoá Mn^{2+} ở pH = 6,5 - 7 với thời gian từ 10 - 15 phút.

Để ôxi hoá 1 mg Mn^{2+} cần 1,35 mg ClO_2 hay 1,45 mg O_3. Nếu trong nước có các hợp chất amôni thì quá trình ôxi hoá Mn^{2+} bằng clo chỉ bắt đầu sau khi clo kết hợp với amôni tạo thành cloramin và trong nước còn dư clo tự do. Permanganat kali ($KMnO_4$) ôxi hoá Mn^{2+} ở mọi dạng tồn tại (vô cơ, hữu cơ, keo) tạo thành $Mn(OH)_4$.

b) Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học là sử dụng vật liệu đã được cấy trên mặt một loại vi khuẩn có khả năng hấp thụ mangan trong quá trình sinh trưởng. Khi vi khuẩn chết sẽ tạo ra trên bề mặt hạt vật liệu lọc một màng manganôxit có tác dụng như chất xúc tác trong quá trình khử mangan.

Chương 9

QUÁ TRÌNH KHỬ TRÙNG

9.1. KHÁI NIỆM

Quá trình xử lý nước, các giai đoạn lắng, lọc chỉ loại khỏi nước các huyền phù và một phần các vi sinh vật và vi trùng gây bệnh. Vì vậy trước khi cung cấp cho các đối tượng dùng nước phải được khử trùng một cách thích đáng. Đối với nước cấp cho sinh hoạt khử trùng nhằm ngăn ngừa các bệnh dịch để không ảnh hưởng đến sức khỏe con người, còn đối với nước cấp cho công nghiệp cũng cần phải khử trùng để ngăn ngừa sự kết bám của các vi sinh vật lên thành ống dẫn nước trong các thiết bị làm lạnh làm giảm khả năng dẫn nhiệt và làm tăng tổn thất áp lực.

9.2. QUÁ TRÌNH KHỬ TRÙNG BẰNG CLO

9.2.1. Bản chất của quá trình

Khi cho clo vào nước hoặc còn gọi là clo hóa nước, clo bị thủy phân tạo thành axit hypocloro và axit clohydric. Phản ứng diễn ra:



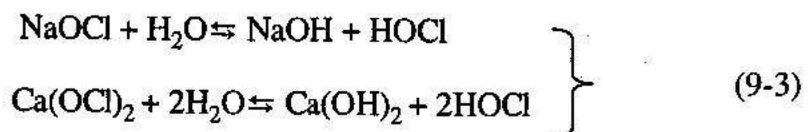
$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HOCl + HCl \quad (9\text{-}1)$$

Hoặc ở dạng phương trình ion:



$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows H^+ + OCl^- + Cl^- \quad (9\text{-}2)$$

Khi sử dụng hợp chất của clo: NaOCl, $Ca(OCl)_2$ để khử trùng phản ứng diễn ra:



$$\left.\begin{array}{l} NaOCl + H_2O \leftrightarrows NaOH + HOCl \\ Ca(OCl)_2 + 2H_2O \leftrightarrows Ca(OH)_2 + 2HOCl \end{array}\right\} \quad (9\text{-}3)$$

Clo là chất ôxi hóa mạnh ở bất cứ dạng nguyên chất hay hợp chất khi tác dụng với nước đều tạo ra axit hypôcloro HOCl. Axit này có tính khử trùng rất mạnh, quá trình sẽ xảy ra theo hai giai đoạn:

- Giai đoạn một: axit HOCl khuếch tán qua vỏ tế bào vi sinh vật.

- Giai đoạn hai: axit HOCl tác dụng với men bên trong tế bào, phá hủy quá trình trao đổi chất dẫn đến tế bào vi sinh vật bị tiêu diệt.

Sự thủy phân của muối xảy ra chậm hơn khi thủy phân clo tự do, nên sự tạo thành axit HOCl xảy ra chậm hơn, nhưng tác dụng của HOCl của cả hai trường hợp là như nhau.

Vậy bản chất của quá trình khử trùng bằng clo là quá trình ôxi hóa khử giữa clo và các hợp chất của clo với các chất hữu cơ của tế bào vi sinh vật. Ngoài ra clo hóa còn đóng vai trò quan trọng trong việc làm sạch nước khỏi tạp chất hòa tan và tạo điều kiện tốt cho quá trình làm trong.

Khi clo hóa, khả năng diệt trùng của clo phụ thuộc vào sự tồn tại của HOCl. Theo (9-2) sự phân ly của axit HOCl lại phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ có trong nước, hay nói cách khác phụ thuộc vào pH của nước. Thực nghiệm cho thấy quá trình thủy phân của clo xảy ra hoàn toàn khi pH > 4 và hằng số thủy phân của clo trong nước ở nhiệt độ $t = 25^oC$ là:

$$K = \frac{C_{HOCl}.C_{H^+}.C_{Cl^-}}{C_{Cl_2}} = 4,05.10^{-4} \qquad (9\text{-}4)$$

Tính theo hằng số phân ly ứng với các giá trị của pH, tỉ số nồng độ giữa HOCl và ion OCl^- thay đổi rất lớn (bảng 9-1).

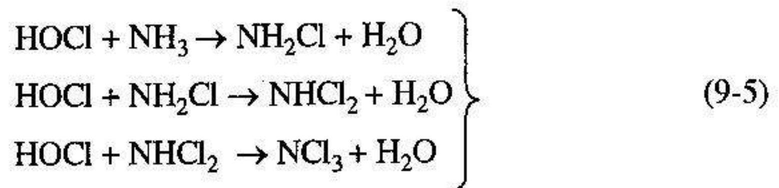
Bảng 9-1: Sự phân ly của HOCl trong nước với các trị số pH khác nhau ở t = 20°C

pH	4	5	6	7	8	9	10	11
OCl^- (%)	0,05	0,50	2,50	21,00	75,00	97,00	99,5	99,9
HOCl (%)	99,95	99,5	97,5	79,00	25,00	3,00	0,05	0,1

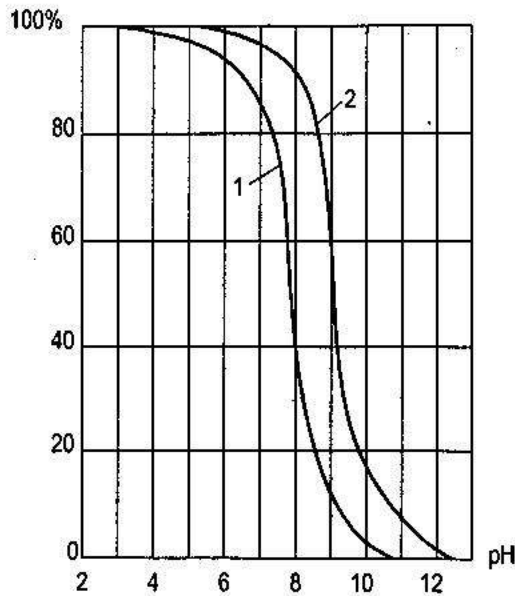
Khi pH tăng, nồng độ HOCl giảm làm cho hiệu quả khử trùng cũng giảm theo tương ứng. Sự tương quan này được thể hiện ở biểu đồ (hình 10-1) biểu thị số lượng vi trùng bị tiêu diệt sau một khoảng thời gian nhất định khi tiến hành thí nghiệm với cùng một liều lượng clo và các giá trị pH khác nhau của nước. Sự đồng dạng của hai đường cong 1 và 2 ở biểu đồ cho thấy axit HOCl là chất khử trùng chính trong các thành phần của clo trong nước. Để quá trình khử trùng nước bằng clo đạt hiệu quả cao nhất nên tiến hành khi nước có pH có trị số nhỏ, trước khi xử lý ổn định nước.

Về mặt hiệu quả theo thời gian (hình 9-2) cho thấy để diệt được 99% vi khuẩn gây bệnh có trong nước với liều lượng 0,1 mg/l clo tự do, thời gian cần thiết tăng từ 0 khi pH = 6 đến 180 phút khi pH = 11.

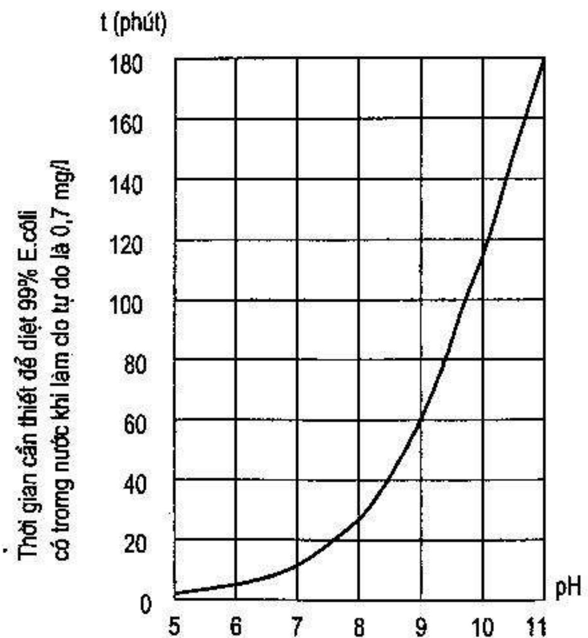
Khi trong nước có amôniac, muối amôni hay các hợp chất hữu cơ chứa amôni thì clo và axit hypocloro tạo thành trong quá trình thuỷ phân sẽ tham gia vào phản ứng với các chất trên tạo thành monocloramin, dicloramin:



$$\left.\begin{array}{l} HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O \\ HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \\ HOCl + NHCl_2 \rightarrow NCl_3 + H_2O \end{array}\right\} \quad (9\text{-}5)$$

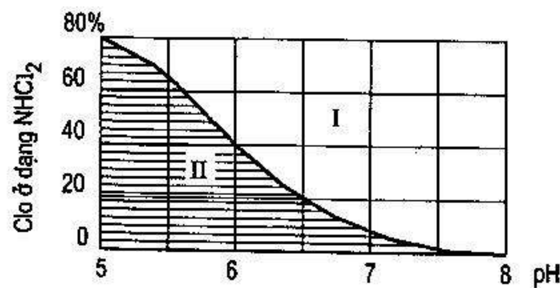


Hình 9-1: Tương quan giữa pH và nồng độ HOCl không phân ly (1) và tỷ lệ vi khuẩn E. côli bị tiêu diệt sau 30 phút (2)



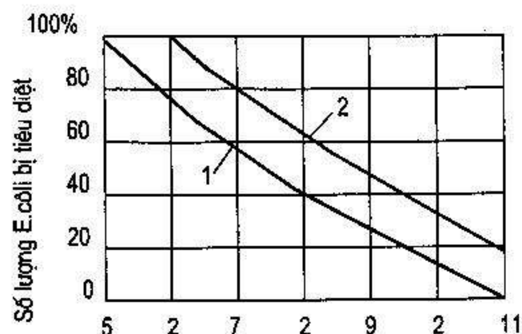
Hình 9-2: Tương quan giữa pH và thời gian khử trùng cần thiết

Tỉ lệ giữa monocloramin và dicloramin khi clo hoá nước có chứa amôniác được thể hiện qua (hình 9-3). Qua đó thấy rằng, trị số pH càng cao thì lượng clo kết hợp thành $NHCl_2$ càng ít và nồng độ NH_2Cl càng cao, đồng thời khả năng diệt trùng càng giảm đi.



Hình 9-3: Tỉ số giữa monocloramin (I) và dicloramin (II) ứng với các giá trị pH khi t° = 20°C

Thực nghiệm cũng cho thấy, tương ứng với sự tăng của nồng độ monocloramin, tỉ lệ vi khuẩn bị diệt giảm đi (hình 9-4). Khả năng diệt trùng của NH_2Cl thấp hơn so với $NHCl_2$ khoảng từ 3 - 5 lần, so với clo khả năng diệt trùng của $NHCl_2$ lại nhỏ hơn từ 20 - 25 lần.

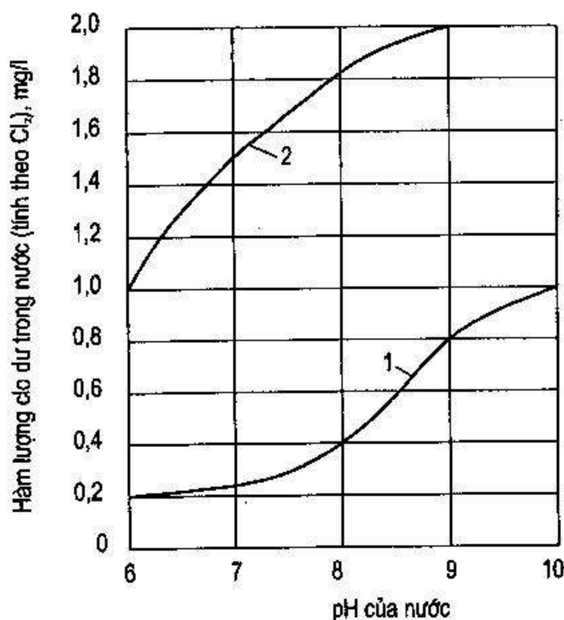


Hình 9-4: Khả năng diệt trùng của cloramin tương ứng với pH. Lượng clo là 0,8 mg/l, NH_3 là 0,2 mg/l. Thời gian tiếp xúc (1) là 15 phút, (2) 30 phút

Clo đã kết hợp với amôniắc thành cloramin gọi là clo kết hợp tổng hàm lượng Cl_2, HOCl, OCl^- và clo kết hợp gọi là clo hoạt tính.

9.2.2. Liều lượng clo để khử trùng

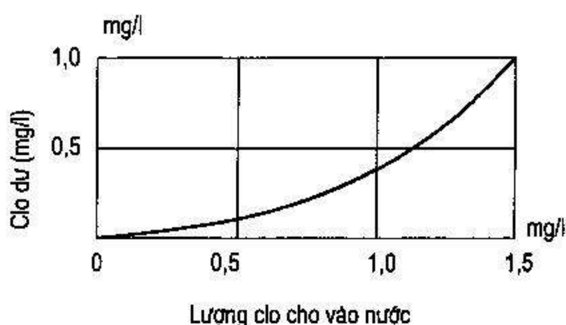
Để đảm bảo cho quá trình khử đạt hiệu quả hoàn toàn, sau khi khử trùng trong nước phải còn một lượng clo dư thích hợp, lượng clo dư này để ngăn chặn sự nhiễm bẩn trở lại của nước trong mạng lưới đường ống phân phối nước. Lượng clo dư theo quy định là 0,3-0,5 mg/l tính theo clo tự do và 0,8-1,2 mg/l tính theo clo liên kết, bởi vì khả năng khử trùng của clo tự do và clo liên kết là khác nhau nên lượng clo dư trong nước cũng cần hàm lượng khác nhau (hình 9-5).



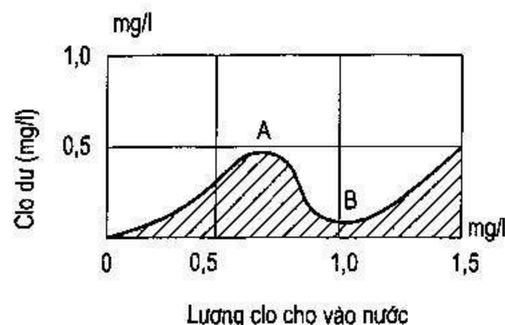
***Hình 9-5:** Liều lượng clo dư kiến nghị với các trị số pH khác nhau. 1- Clo tự do, 2- Cloramin*

Liều lượng clo cho vào nước để đảm bảo sau phản ứng có được lượng clo dư cần thiết thường được xác định bằng thực nghiệm. Lấy năm hoặc sáu bình thủy tinh, mỗi bình đựng một lượng nước thí nghiệm và cho vào mỗi bình một lượng clo nhất định với trình tự tăng dần liều lượng.

Khuấy đều đồng thời các bình rồi để lắng trong bóng tối 30 phút. Sau đó đem phân tích các mẫu để xác định clo dư. Theo kết quả nhận được sẽ dựng được biểu đồ hấp thụ clo của nước (hình 9-6). Với biểu đồ này từ lượng clo dư có thể tìm được lượng clo cần cho vào nước.



Hình 9-6: Biểu đồ tương quan giữa lượng clo dư và lượng clo cho vào nước



Hình 9-7: Biểu đồ tương quan giữa lượng clo dư và lượng clo cho vào nước có chứa amôni

Trong trường hợp nước có chứa amôniác hoặc muối amôni, biểu đồ hấp phụ clo của nước có dạng như ở (hình 9-7).

Ban đầu clo phản ứng với các muối amôni tạo thành cloramin, khi tỉ số $Cl_2/NH_4^+ < 1,1$ đồng thời tạo ra NH_2Cl và $NHCl_2$, tỉ số nồng độ các cloramin phụ thuộc vào trị số của pH được thể hiện ở (hình 9-3), như vậy lượng clo dư ban đầu đều ở dạng cloramin, đoạn đường cong trước điểm A.

Tiếp tục cho clo vào nước sẽ làm cho tỉ số $Cl_2/NH_4^+ > 1,1$. Khi đó bắt đầu xảy ra quá trình ôxi hóa NH_2Cl và $NHCl_2$ và lượng clo dư trong nước bắt đầu giảm theo mức độ tăng lượng clo cho thêm vào nước.

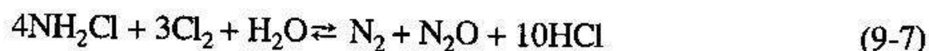
Khi tỉ số $Cl_2/NH_4^+ = 2$ thì toàn bộ cloramin đều bị ôxi hóa và hàm lượng clo dư giảm xuống gần bằng 0 tương ứng với điểm B trên biểu đồ (hình 9-7) điểm cực tiểu. Và nguyên nhân của điểm cực tiểu quá trình này được biểu diễn bằng các phương trình:

+ Sự ôxi hóa lẫn nhau của dicloramin và monocloramin



$$NH_2Cl + NHCl_2 \rightleftarrows N_2 + 3HCl \qquad (9\text{-}6)$$

+ Sự tác dụng lẫn nhau của monocloramin và clo:



$$4NH_2Cl + 3Cl_2 + H_2O \rightleftarrows N_2 + N_2O + 10HCl \qquad (9\text{-}7)$$

Tiếp tục tăng lượng clo cho vào nước làm cho lượng clo dư tăng dần lên - đoạn sau điểm B, ở đây toàn bộ lượng clo dư là clo tự do có độ hoạt tính diệt trùng cao.

Như vậy khi khử trùng nước có chứa amôniác và muối amôni, để đạt được hiệu quả cao nhất, cần sử dụng một lượng clo lớn để đảm bảo lượng clo dư cần thiết là clo tự do. Liều lượng phải lớn hơn tại điểm cực tiểu B trên đường cong. Phương pháp này gọi là clo hóa điểm cực trị.

9.2.3. Clo hoá với liều lượng cao

Đối với các nguồn nước bị nhiễm bẩn nặng như: nồng độ chất hữu cơ cao, đặc biệt khi trong nước có chứa những vi khuẩn có sức đề kháng cao với các chất ôxi hoá và

trong trường hợp cần khử màu, mùi, vị của nước. Vì vậy để làm sạch nước, có thể sử dụng clo với liều lượng cao là 10 mg/l hoặc lớn hơn. Do sử dụng clo liều lượng cao nên sau khi khử trùng thường lượng clo dư còn lại trong nước khá lớn cho nên cần phải khử bớt clo dư để đảm bảo theo tiêu chuẩn là 0,3 - 0,5 mg/l, không làm ảnh hưởng đến người tiêu dùng.

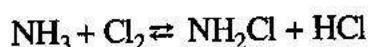
9.2.4. Clo hoá kết hợp với amôniắc hoá

Khi nước có chứa phenol, nếu cho clo vào sẽ tạo ra clophenol có mùi và vị khó chịu. Để tránh hiện tượng này cần tiến hành cho amôniắc vào trước, sau đó mới cho clo vào.

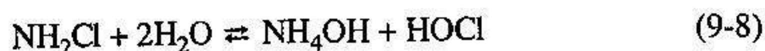
Lượng amôniắc hay muối amôni đưa vào nước với liều lượng từ 0,5 ÷1 mg/l tính theo ion MH_4^+ cho 1g Cl_2. Cho clo vào nước sau amôniắc, chúng sẽ tác dụng với nhau tạo thành cloramin, khi đó clo sẽ không có khả năng kết hợp với phenol để tạo ra clophenol.

Nếu pH của nước thấp, phản ứng tạo ra cloramin xảy ra chậm. Nên tiến hành amôniắc hoá khi pH > 7 để ngăn ngừa phản ứng tạo thành clophenol. Trong trường hợp này khi khử trùng, nước phải lưu lại một thời gian trong bể chứa hoặc đường ống dẫn khoảng lớn hơn 1,5h, rồi mới sử dụng nhằm kéo dài thời gian tác dụng diệt trùng của clo.

Quá trình clo hoá nước kết hợp với amôniắc hoá, các phản ứng diễn ra theo trình tự:



$$NH_3 + Cl_2 \rightleftarrows NH_2Cl + HCl$$



$$NH_2Cl + 2H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HOCl \qquad (9\text{-}8)$$

Axit HOCl tạo thành trong nước để diệt trùng. Quá trình thủy phân của cloramin xảy ra chậm, vì thế tác dụng khử trùng trong thời gian đầu thấp hơn so với clo, nhưng thời gian tác dụng để khử trùng lâu hơn. Nếu sử dụng clo kết hợp với amôniắc với tỉ lệ hợp lý sẽ giảm được lượng clo cần dùng và đạt được cả hiệu quả trong việc khử mùi, vị. Tỉ lệ này được chọn bằng thực nghiệm tuỳ theo chất lượng nguồn nước. Thường lượng amôniắc lấy từ 10% đến 25% lượng clo, thời gian tiếp xúc bắt đầu tính từ thời điểm khuấy trộn clo và amôniắc với nước đến thời điểm sử dụng phải lớn hơn 1 h. So với clo tự do, thời gian tiếp xúc cần thiết phải lớn hơn hai lần.

9.2.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử trùng nước bằng clo

a) Ảnh hưởng của pH

Độ pH của nước là yếu tố quan trọng quyết định đến hiệu quả của quá trình khử trùng nước bằng clo. Khi pH tăng hiệu quả khử trùng giảm đi. Các kết quả thực nghiệm đã xác định được lượng clo dư tối thiểu ứng với các giá trị của pH để diệt trùng hoàn toàn ở bảng 9-2

Bảng 9-2: Lượng clo dư tối thiểu để diệt trùng hoàn toàn

pH	Lượng clo tối thiểu (mg/l)	
	Clo tự do sau 10' tiếp xúc	Cloramin sau 10' tiếp xúc
5 - 7	0,2	1,00
7 - 8	0,2	1,50
8 - 9	0,4	1,50
9 - 10	0,8	-
> 10	> 1	-

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ của nước tăng, độ nhớt giảm, chuyển động nhiệt tăng lên làm cho quá trình khuếch tán chất khử trùng qua vỏ tế bào vi sinh vật tăng lên. Đối với cloramin, nhiệt độ có ảnh hưởng lớn hơn so với clo tự do. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc khử trùng được biểu diễn bằng biểu thức:

$$\lg\frac{t_1}{t_2} = \frac{E.(T_2 - T_1)}{R.T_1.T_2} \qquad (9\text{-}9)$$

trong đó:

t_1, t_2 - thời gian tiếp xúc cần để giảm lượng vi khuẩn trong nước đạt tới mức yêu cầu (phút);

T_1, T_2- nhiệt độ của nước tương ứng tại các thời điểm trên (°K);

E - năng lượng hoạt hoá của chất khử trùng;

R - hằng số khí.

c) Ảnh hưởng của nồng độ

Nồng độ chất khử trùng tăng lên, thời gian tác dụng sẽ giảm xuống. Tương quan giữa nồng độ và thời gian khử trùng được thể hiện bằng biểu thức:

$$C^n.t = K \qquad (9\text{-}10)$$

trong đó: C- liều lượng chất khử trùng;

t- thời gian cần thiết để khử trùng;

n- chỉ số mũ;

K- hằng số.

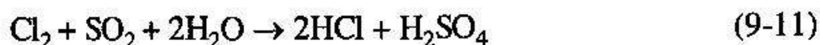
Trị số n đối với clo và cloramin nằm trong giới hạn từ 0,5 - 1,5. Nếu lấy n = 1 thì từ công thức (9-10) cho thấy khả năng diệt trùng của clo tỉ lệ nghịch với mức độ pha loãng của nó. Nếu liều lượng clo giảm đi hai lần thì thời gian khử trùng cần thiết phải tăng lên hai lần.

9.2.6. Khử clo dư trong nước

Khi clo hoá với liều lượng cao, lượng clo dư còn lại trong nước vượt quá tiêu chuẩn, khi đó cần tiến hành khử clo dư trong nước.

a) Phương pháp hoá học

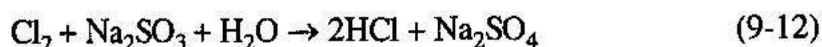
- Dùng SO_2:



$$Cl_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4 \qquad (9\text{-}11)$$

Axit HCl và axit H_2SO_4 được tạo thành từ phản ứng (9-11) sẽ được trung hoà bằng độ kiềm tự nhiên của nước. Để khử hết 1 mg clo dư cần 0,9 mg SO_2.

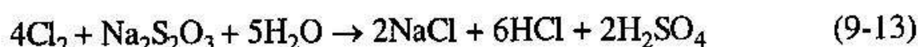
- Dùng Na_2SO_3:



$$Cl_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2HCl + Na_2SO_4 \qquad (9\text{-}12)$$

Để khử 1 mg clo dư cần 3,05 mg Na_2SO_4 dạng tinh thể.

- Dùng $Na_2S_2O_3$:



$$4Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 6HCl + 2H_2SO_4 \qquad (9\text{-}13)$$

Để khử 1mg clo dư cần 0,85 mg $Na_2S_2O_3.5H_2O$ dạng tinh thể. Dung dịch $Na_2S_2O_3$ đưa vào bể chứa nước sạch hoặc ống dẫn nước từ bể chứa. Lượng $Na_2S_2O_3$ cho vào nước phải đúng liều lượng, nếu vượt quá làm cho nước có vị khó chịu.

b) Phương pháp lý học

- Dùng than hoạt tính để hấp phụ clo dư bằng cách lọc nước qua lớp than hoạt tính có chiều dày từ 2 - 2,5m, kích thước hạt 1,5 - 2,5mm, vận tốc lọc từ 20 - 30m/h. Khi lớp than hoạt tính hết khả năng hấp phụ clo, cần rửa than hoạt tính bằng dung dịch kiềm nóng hoặc canxi hypoclorit $Ca(OCl)_2$ để hoàn nguyên độ hấp phụ.

- Phương pháp làm thoáng: Phương pháp này chỉ khử được clo hòa tan, còn axit hypoclorit không bay hơi. Khử clo và cloramin bằng làm thoáng chỉ đạt hiệu quả cao khi $pH < 5$.

9.3. QUÁ TRÌNH KHỬ TRÙNG BẰNG ÔZÔN

Ôzôn là một dạng thù hình của ôxi, ở điều kiện bình thường là chất khí màu xanh da trời, nếu ở thể lỏng có màu xanh tối, còn ở thể rắn có màu đen. Độ hoà tan của ôzôn trong nước lớn hơn độ hoà tan của ôxi trong nước.

Trong tự nhiên ôzôn được tạo thành do sấm sét, trong kỹ thuật ôzôn được tạo thành khi phóng điện qua ôxi theo phản ứng:



$$3O_2 \rightarrow 2O_3 - 69\ kcal \qquad (9\text{-}14)$$

Từ (9-14) thấy rằng quá trình tạo thành ôzôn là quá trình thu nhiệt, vì vậy phân tử ôzôn không bền và có thể tự phân huỷ kèm theo sự giải phóng năng lượng vì vậy ôzôn có tính hoạt động cao hơn ôxi:



$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O \qquad (9\text{-}15)$$

Quá trình phân huỷ O_3 thời gian được rút ngắn khi nhiệt độ cao. Trong nước ôzôn bị phân huỷ nhanh hơn trong không khí, trong dung dịch kiềm mạnh phân huỷ rất nhanh, nhưng môi trường axit lại khá bền.

Độ hoà tan của ôzôn trong nước cũng như của bất cứ một chất khí nào, đều phụ thuộc vào áp suất riêng phần và vào nhiệt độ của nước.

Độ hoà tan của ôzôn trong nước thiên nhiên phụ thuộc vào môi trường phản ứng và lượng hoà tan trong nước. Nếu trong nước có hoà tan và là môi trường axit thì độ hoà tan của ôzôn tăng, trong môi trường kiềm, độ hoà tan của ôzôn giảm. Vì vậy khi ôzôn hoá nước cần phải theo dõi môi trường phản ứng, tốt nhất là môi trường phản ứng xấp xỉ trung tính. Tác dụng diệt trùng của ôzôn liên quan đến thế ôxi hoá khử, do ôzôn có thế ôxi hoá cao nên dễ dàng khuếch tán qua màng tế bào của vi sinh vật, ôzôn sẽ ôxi hoá các chất cấu tạo nên tế bào như: các men và nguyên sinh chất, làm biến đổi thành phần tế bào và vi sinh vật bị tiêu diệt.

Nhờ có thế ôxi hoá khử cao (E_{O_3} = 2,076V) nên ôzôn có tác dụng diệt trùng cao hơn clo (E_{Cl_2} =1,36). Ôzôn tác dụng đến vi sinh vật nhanh hơn clo và lượng tiêu hao cũng ít hơn. Ví dụ siêu vi khuẩn bị tiêu diệt sau 2 phút khi lượng ôzôn trong nước là 0,45 mg/l, trong khi đó đối với clo phải sau 3 giờ với liều lượng là 2 mg/l và với liều lượng 2 mg/l thì tác dụng khử trùng của ôzôn hầu như hoàn toàn. Với vi khuẩn bào tử bền đối với ôzôn, nhưng loại này cũng bền với clo, tuy nhiên ôzôn có tác dụng mạnh hơn clo từ 300 - 600 lần.

Ôzôn còn có tác dụng tiêu diệt sự sống các sinh vật sống dưới nước và ôxi hoá các hợp chất hữu cơ gây ra mùi, vị, màu của nước làm cho nước có vị dễ chịu, có độ màu giảm, có mùi giảm.

Lượng ôzôn cần thiết để khử trùng nước phụ thuộc vào độ bẩn của nước và nằm trong giới hạn từ 0,5 - 4 mg/l. Độ đục của nước càng lớn thì lượng ôzôn cần thiết để khử trùng và làm trong càng lớn.

Khử trùng bằng ôzôn so với khử trùng bằng clo có các ưu điểm sau:

- Ôzôn hoá không cần quá trình phụ để khử lượng dư thừa, nên có thể dùng liều lượng ôzôn cao.

- Ôzôn làm cho nước có cảm giác dễ chịu và không làm thành phần của nước thay đổi bởi các chất hoá học cho vào khi làm sạch.

- Ôzôn được sản xuất tại chỗ.

Nhưng việc khử trùng bằng ôzôn cũng có hạn chế, đó là điều chế ôzôn phức tạp và tiêu hao năng lượng điện lớn, không có khả năng diệt trùng khi nước bị nhiễm bẩn trong quá trình vận chuyển, phân phối.

9.4. QUÁ TRÌNH KHỬ TRÙNG BẰNG ION BẠC

Tác dụng khử trùng của bạc đã được phát hiện từ lâu. Hiện nay có các giả thuyết giải thích tác dụng khử trùng của bạc:

- Giả thuyết thứ nhất cho rằng các ion Ag^+ tác dụng với men của vi khuẩn, phá huỷ sự trao đổi chất của tế bào vi khuẩn với môi trường xung quanh cho nên vi khuẩn bị tiêu diệt.

- Giả thuyết thứ hai cho rằng các ion Ag^+ đi vào tế bào vi khuẩn, liên kết với nguyên sinh chất và phá huỷ cấu tạo tế bào.

- Giả thuyết thứ ba cho rằng các ion Ag^+ bị hấp phụ trên tế bào vi khuẩn, chúng đóng vai trò làm chất xúc tác trong quá trình ôxi hoá huyết tương của tế bào vi khuẩn bằng ôxi của không khí.

Qua thực tế người ta kết luận là tất cả các nhân tố nói trên đều tham gia vào quá trình khử trùng nước bằng bạc. Trong các trường hợp đó quá trình hoá học đóng vai trò quyết định.

Cơ sở của kết luận trên là quá trình khử trùng nước bằng phương pháp này càng tốt khi nồng độ ion Ag^+ càng lớn và nhiệt độ của nước càng cao. Vì vận tốc của phản ứng hoá học phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng và nhiệt độ của nước.

Bạc cho vào nước có thể ở dạng: bạc nguyên chất (kim loại bạc), muối bạc hoặc điện ly dung dịch bạc. Việc định lượng bạc được thực hiện bằng thiết bị đặc biệt đó là thiết bị ion hoá.

Khi khử trùng nước bằng ion bạc cần tiến hành thí nghiệm để xác định lượng bạc cần dùng. Vì lượng bạc này phụ thuộc vào thành phần của muối có trong nước. Đối với nước đục thì quá trình khử trùng chậm và hiệu quả thấp.

Phương pháp khử trùng nước bằng ion bạc được áp dụng ở các cơ sở có quy mô cấp nước nhỏ như: nhà an dưỡng, bệnh viện, trên tầu thuỷ. Ngoài ra đồng (Cu) cũng có tác dụng như bạc, trong các hồ chứa hoặc bể bơi người ta dùng ion Cu^{2+} dưới dạng muối hoà tan $CuSO_4$ để diệt rong rêu. Tuy nhiên các muối đồng đều độc, cần xác định liều lượng cho vào nước một cách chính xác.

Chương 10

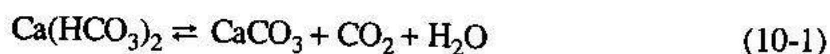
QUÁ TRÌNH XỬ LÝ ỔN ĐỊNH NƯỚC

10.1. ĐỘ ỔN ĐỊNH CỦA NƯỚC

Nước ổn định là khi tiếp xúc một thời gian dài với bề mặt bê tông hoặc kim loại mà không thay đổi thành phần.

Nước không ổn định là do trong nước có: khí CO_2, pH thấp, HCO_3^-, CO_3^{2-} hoặc SO_4^{2-}, Cl^- với nồng độ cao.

Độ ổn định của nước có thể được xác định bằng thực nghiệm hoặc tính toán dựa theo sự tương quan của các hợp chất trong thế cân bằng động đặc trưng cho tính chất của nước qua phương trình phản ứng:



$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (10\text{-}1)$$

10.1.1. Phương pháp thực nghiệm

Đầu tiên phải xác định pH_0 và độ kiềm K_{t0} của mẫu nước, sau đó đem bão hoà mẫu nước bằng $CaCO_3$ và tiếp tục xác định lại pH và K_t. Bản chất của phương pháp là nếu trong nước có lượng CO_2 tự do, thì CO_2 tự do này sẽ chuyển một phần $CaCO_3$ thành $Ca(HCO_3)_2$ làm cho pH và độ kiềm của nước tăng lên. Ngược lại, nếu trong nước quá bão hoà $CaCO_3$ thì chúng sẽ tách ra khỏi nước ở dạng kết tủa và kết bám trên bề mặt các hạt $CaCO_3$ mới đưa vào làm cho pH và độ kiềm của nước giảm xuống.

Đại lượng đặc trưng cho độ ổn định được xác định:

$$C_0 = \frac{K_{t_0}}{K_t} = \frac{pH_0}{pH} \qquad (10\text{-}2)$$

trong đó:

K_{t_0}, K_t- độ kiềm của nước trước và sau khi bão hoà bằng $CaCO_3$;

pH_0, pH- độ pH của nước trước và sau khi bão hoà bằng $CaCO_3$.

Nếu kết quả cho giá trị:

$C_0 = 1$- nước ổn định;

$C_0 < 1$- nước có tính xâm thực;

$C_0 > 1$- nước có khả năng lắng đọng $CaCO_3$.

10.1.2. Phương pháp dùng chỉ số bão hoà

Nếu không có số liệu phân tích, có thể xác định độ ổn định nước theo chỉ số bão hoà J:

$$J = pH_0 - pH_S$$

trong đó: pH_0- độ pH của nước cần xử lý;

pH_S- độ pH của nước khi đã bão hoà cacbonat đến trạng thái cân bằng, xác định theo phương pháp Langlier;

Nếu kết quả có giá trị:

$J = -0,5 \div +0,5$- nước được coi là ổn định;

$J < -0,5$- nước có tính xâm thực;

$J > 0,5$- nước có sự lắng đọng $CaCO_3$.

Nước có chỉ số bão hoà với giá trị dương ($J > 0,5$) được coi là nước không có tính xâm thực vì trong trường hợp này sự lắng đọng kết bám $CaCO_3$ lên thành ống hoặc thiết bị tạo ra một lớp bảo vệ bền vững ngăn không cho chúng tiếp xúc trực tiếp với nước. Nhưng do trong thời kỳ đầu, khi lớp phủ $CaCO_3$ chưa hình thành, thì bề mặt ống và công trình sẽ tiếp xúc trực tiếp với nước và bị xâm thực bởi ôxi hoà tan trong nước.

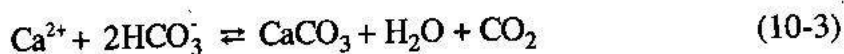
Trường hợp chỉ số bão hoà có giá trị âm ($J < -0,5$), lớp bảo vệ không được tạo ra và bề mặt công trình, đường ống bị xâm thực do tiếp xúc trực tiếp với nước, trường hợp này nước được coi là có tính xâm thực.

Như vậy xử lý ổn định nước là quá trình duy trì chỉ số bão hoà một cách thích hợp, hay nói cách khác đó là quá trình thay đổi một cách hợp lý tỉ lệ giữa nồng độ HCO_3^- và CO_2 có trong nước.

10.2. XỬ LÝ NƯỚC NGĂN NGỪA SỰ LẮNG ĐỌNG

10.2.1. Quá trình xử lý

Hợp chất $Ca(HCO_3)_2$ là hợp chất không bền, do đó thường ở dạng phân ly:



$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftarrows CaCO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (10\text{-}3)$$

Nếu chỉ số bão hoà $J > 0$, chứng tỏ lượng CO_2 tự do trong nước nhỏ hơn hàm lượng cân bằng. Để bù lại sự thiếu hụt CO_2 phản ứng sẽ chuyển dịch sang phải, khi đó hàm lượng HCO_3^- trong nước giảm đi, hàm lượng CO_3 và CO_2 tăng lên. Để tăng hàm lượng CO_2 mà không tạo ra $CaCO_3$ gây ra lắng đọng bằng cách cho thêm axit vào nước, phản ứng diễn ra:



$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (10\text{-}4)$$

Lượng axit cần thiết để ổn định nước được xác định dựa trên chỉ số pH_0 ban đầu của nước và pH_S cân bằng sau khi bão hoà.

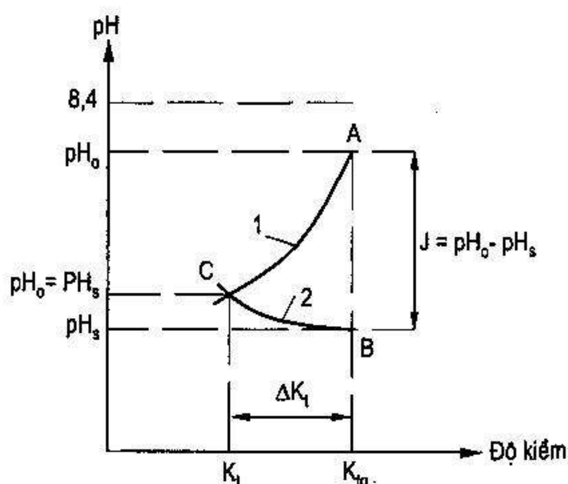
Khi đánh giá thành phần và tính chất của nước thiên nhiên, với pH < 8,4 thì độ kiềm của nước thực tế bằng luôn lượng ion HCO_3^-. Trong trường hợp này quy luật biến đổi của pH có thể biểu diễn bằng phương trình phân ly bậc 1 của axit H_2CO_3:

$$K_1 = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} \qquad (10\text{-}5)$$

Logarit phương trình (10-5) pH sẽ được xác định:

$$pH = pK_1 - \lg C_{H_2CO_3} + \lg C_{HCO_3^-} \qquad (10\text{-}6)$$

Đối với nguồn nước có độ kiềm toàn phần là K_{t0}, các giá trị pH_0 và pH_S được xác định trên biểu đồ (hình 10-1) ở các điểm A và B có cùng hoành độ với K_{t0}. Đoạn AB biểu thị giá trị của chỉ số bão hòa J. Khi axit hóa nước, cùng với sự giảm độ kiềm độ pH của nước cũng giảm theo (đường cong 1) nhưng độ pH_S cân bằng bão hòa lại tăng lên (đường cong 2).



Hình 10-1: Biểu đồ ổn định nước khi axit hóa

Quỹ đạo chuyển dịch đồng thời của hai điểm A và B sẽ cắt nhau tại điểm C. Tại đây giá trị $pH_0 = pH_S$ và nước ổn định. Giá trị độ kiềm tương ứng với thời điểm ổn định là K_t và $pH_t = pH_0 = pH_S$. Như vậy nếu biết được quy luật biến đổi của pH_0 và pH_S khi độ kiềm của nước giảm do axit hoá, sẽ có thể thành lập hai phương trình:

$$\left.\begin{aligned} pH_0 &= f_1(K_t) \\ pH_S &= f_2(K_t) \end{aligned}\right\} \qquad (10\text{-}7)$$

Giải kết hợp hai phương trình trên (10-7) để tìm ΔK_t và pH_t.

10.2.2. Liều lượng axit cần thiết ngăn ngừa sự lắng đọng

Để xác định lượng axit cần thiết cho quá trình ổn định nước để ngăn ngừa sự lắng đọng $CaCO_3$, sẽ tuỳ thuộc vào pH của nước và có các trường hợp sau:

+ $pH_S < pH_0 < 8,4$

+ $pH_0 > 8,4 > pH_S$

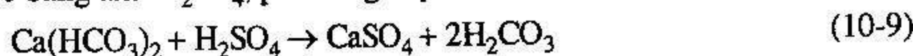
+ $pH_0 > pH_S > 8,4$

1. Khi $pH_S < pH_0 < 8{,}4$

Khi $pH_0 < 8{,}4$ độ kiềm của nước được xác định bằng hàm lượng ion HCO_3^- có trong nước nên (10-6) có thể viết:

$$pH = pK_1 + \lg K_t - \lg C_{HCO_3^-} \qquad (10\text{-}8)$$

Nếu axit hoá nước bằng axit H_2SO_4, phản ứng xảy ra:



$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2CO_3 \qquad (10\text{-}9)$$

Quá trình axit hoá sẽ làm giảm nồng độ ion HCO_3^- và tăng nồng độ H_2CO_3 tự do theo tỉ lệ 1:1. Một ion gam HCO_3^- bằng một đương lượng gam của nó, còn một phân tử gam H_2CO_3 bằng hai đương lượng gam của nó. Như vậy khi tăng hay giảm độ kiềm của nước với giá trị ΔK_t tính theo mg-đl/l thì nồng độ H_2CO_3 tính theo mol/l sẽ biến đổi tương ứng theo chiều nghịch với giá trị $2\Delta K_t$. Từ (10-8) viết theo đơn vị mg-đl/l sẽ có:

$$pH_0 = pK_1 + \lg K_{t_0} - \lg C_{0H_2CO_3} - 0,3$$

$$pH_1 = pK_1 + \lg(K_{t_0} + \Delta K_t) - \lg(C_{0H_2CO_3} - 2\Delta K_t) - 0,3$$

Sự thay đổi pH của nước được xác định:

$$\Delta pH = pH_1 - pH_0 = \lg\frac{K_{t_0} + \Delta K_t}{\Delta K_t} - \lg\frac{C_{0H_2CO_3} - 2\Delta K_t}{C_{0H_2CO_3}} \qquad (10\text{-}10)$$

trong đó: K_{t_0} - độ kiềm của nước nguồn mg-đl/l;

$C_{0H_2CO_3}$ - nồng độ axit H_2CO_3 của nước nguồn (mol/l);

pH_0, pH_t- độ pH của nước trước và sau khi axit hoá.

Khi axit hoá, trị số pH_S thay đổi khi độ kiềm thay đổi, còn sự thay đổi của tổng lượng muối ảnh hưởng không đáng kể, sự thay đổi pH_S có thể xác định:

$$\Delta pH_S = \lg\frac{K_{t_0}}{K_{t_0} + \Delta K_t} \qquad (10\text{-}11)$$

Từ biểu đồ hình (10-1) cho thấy:

$$J = -\Delta pH + \Delta pH_S \qquad (10\text{-}12)$$

Thay các trị số của ΔpH từ (10-10) và ΔpH_S từ (10-11) vào (10-12), giải phương trình này với ΔK_t ta có:

$$\Delta K_t = K_{t_0}\left[\frac{\sqrt{\varphi^2.B + 2\varphi.B + J} - (\varphi.B + J)}{\varphi.B}\right] \qquad (10\text{-}13)$$

trong đó: ΔK_t - độ biến thiên của độ kiềm (mg-đl/l) ;

K_{t_0} - độ kiềm của nước nguồn (mg-đl/l);

φ - tỉ số giữa nồng độ axit H_2CO_3 và độ kiềm của nước nguồn K_{t_0} (tra bảng), hệ số phụ thuộc vào pH_0;

B = 10^J- hệ số tính toán.

Từ (10-13) có thể viết dưới dạng rút gọn:

$$\Delta K_t = \alpha K_{t_0} \tag{10-14}$$

trong đó: α- hệ số phụ thuộc vào pH của nước nguồn và chỉ số bão hoà J, giá trị của α được xác định theo biểu đồ hình (10-2).

Lượng axit cần thiết để ổn định nước trong trường hợp này được xác định theo công thức:

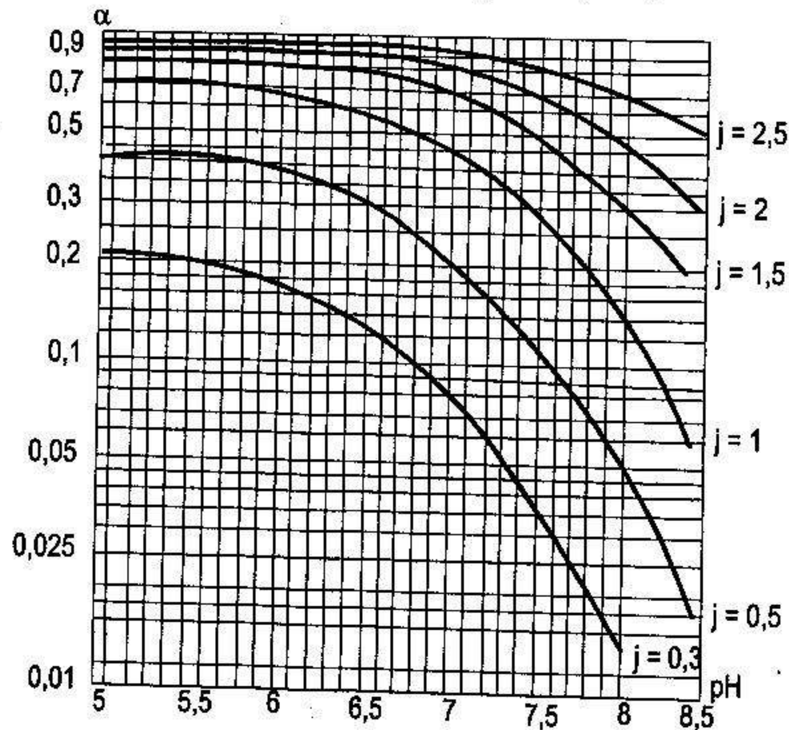
$$P_a = \Delta K_t.e.\frac{100}{C} = \frac{100.\alpha.K_{t_0}.e}{C} \quad (mg/l) \tag{10-15}$$

trong đó: e- đương lượng của axit:

Axit H_2SO_4: e = 49 mg - mg/đl.

Axit HCl: e = 36,5 mg - mg/đl.

C- nồng độ của axit tinh khiết tính theo sản phẩm kỹ thuật.



Hình 10-2: *Sơ đồ xác định giá trị của α khi xử lý ổn định nước bằng axit khi $pH_S < pH_o < 8,4$*

2. Khi $pH_0 > 8,4 > pH_S$

Nước sau khi được làm mềm bằng vôi hoặc sôđa thường có $pH_0 > 8,4 > pH_S$, trong trường hợp này độ kiềm toàn phần của nước được xác định bằng tổng các ion HCO_3^- hoặc CO_3^{2-} và OH^-. Với các mẫu nước này, khi phân tích có thể xác định được độ kiềm

riêng phần (K_P) và độ kiềm toàn phần (K_{t_0}). Khi cho vào nước một lượng axit tương đương với độ kiềm của nó tính theo K_p sẽ xảy ra phản ứng trung hoà các ion H^+ và chuyển ion CO_3^{2-} thành ion HCO_3^{2-}, còn trị số pH_S sẽ giảm đến 8,4. Độ kiềm toàn phần trong trường hợp này được xác định:

$$K_t = K_{t_0} - K_P \quad \text{(mg-đl/l)} \qquad (10\text{-}16)$$

trong đó:

K_{t_0} - độ kiềm của nước trước khi axit hoá (mg-đl/l);

K_t - độ kiềm của nước sau khi axit hoá (mg-đl/l);

K_P - độ kiềm riêng phần của nước (tính theo phenoltalein) (mg-đl/l).

Sau khi axit hoá nước bằng lượng axit tương đương với độ kiềm riêng phần, để đảm bảo nước ổn định ($pH_0 = pH_S$) cần bổ sung thêm một lượng axit cần thiết nữa. Việc xác định lượng axit được tiến hành theo các bước:

1- Xác định pH_S theo biểu đồ Langlier với độ kiềm sau khi axit hoá được tính theo (10-6), các chỉ tiêu còn lại như nhiệt độ, hàm lượng ion canxi, tổng hàm lượng muối không thay đổi.

2- Tính giá trị của trị số bão hoà J_t sau khi axit hoá, tức là nước có trị số pH_0 giảm xuống 8,4.

$$J_t = 8{,}4 - pH_S$$

3- Xác định trị số α theo biểu đồ hình (10-2) khi pH = 8,4 và trị số của chỉ số bão hoà là J_t.

4- Xác định liều lượng axit tổng cộng cần ổn định:

$$P_a = e(K_t + K_P).\frac{100}{C} = e.[\alpha.(K_{t_0} + K_P)]\frac{100}{C} \quad (mg/l)$$

$$P_a = e[(\alpha K_{t0} + (1-\alpha).K_P)].\frac{100}{C} \quad (mg/l) \qquad (10\text{-}17)$$

3. Khi $pH_0 > pH_S > 8{,}4$

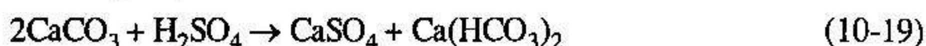
Nước sau khi làm mềm thường gặp trường hợp $pH_0 > pH_S > 8{,}4$ sự thay đổi pH khi giá trị của nó lớn hơn 8,4 được xác định bằng phương trình phân ly bậc hai của axit cacbonic:

$$K_2 = \frac{C_{H^+}.C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$$

Lấy logarit của phương trình trên sẽ được:

$$pH = pK_2 - \lg\frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}} \qquad (10\text{-}18)$$

Khi axit hoá nước bằng H_2SO_4 hoặc HCl với pH > 8,4 phản ứng xảy ra:



$$2CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + Ca(HCO_3)_2 \qquad (10\text{-}19)$$

Từ (10-19) thấy rằng nồng độ HCO_3^- ($C_{HCO_3^-}$) tăng lên, còn nồng độ CO_3^{2-} ($C_{CO_3^{2-}}$) giảm đi theo tỉ lệ 1 : 1 (tính theo tỉ số ion - gam). Còn tính theo đương lượng gam, khi tăng hay giảm một lượng (HCO_3^-) mg-đl/l thì nồng độ ion gam (CO_3^{2-}) mg-đl/l sẽ thay đổi theo chiều ngược lại một lượng là 2(CO_3^{2-}) mg-đl/l (vì 1 ion-gam [HCO_3^-] bằng 1 đl-gam [HCO_3^-], còn 1 ion-gam [CO_3^{2-}] chứa 2 đl-gam [CO_3^{2-}]. Và số gia ΔpH được xác định:

$$\Delta pH = \lg\frac{C_{0(HCO_3^-)}}{C_{0(HCO_3^-)} + \Delta C_{0(HCO_3^-)}} + \lg\frac{C_{0(CO_3^{2-})} - 2\Delta C_{0(CO_3^{2-})}}{C_{0(CO_3^{2-})}} \qquad (10\text{-}20)$$

Vì độ kiềm $K_{t_0} = C_{0(HCO_3^-)} + C_{0(CO_3^{2-})}$ nên sự thay đổi độ kiềm khi axit hoá được tính:

$$\Delta K_t = -\Delta C_{0(HCO_3^-)} \qquad (10\text{-}21)$$

Thay (10-21) vào (10-20) sẽ được:

$$\Delta pH = \lg\frac{C_{0(HCO_3^-)}}{C_{0(HCO_3^-)} + \Delta K_t} + \lg\frac{C_{0(CO_3^{2-})} - 2\Delta K_t}{C_{0(CO_3^{2-})}} \qquad (10\text{-}22)$$

trong đó:

$C_{0(HCO_3^-)}, C_{0(CO_3^{2-})}$ - hàm lượng ion bicacbonat và ion cacbonat ban đầu của nguồn nước.

ΔK_t - số gia của độ kiềm thay đổi do axit hoá.

Giải kết hợp 2 phương trình (10-21) và (10-22) theo ΔK_t

$$\Delta K_t = K_{t_0}\left[\sqrt{\frac{(\tau.B + 2\sigma.B + J)^2 - 8\tau.\sigma.B.(B - J)}{4\sigma.B}} - \frac{\tau.B + 2\sigma.B + J}{4\sigma.B}\right] \qquad (10\text{-}23)$$

trong đó: τ - hệ số được xác định $\tau = \frac{C_{HCO_3^-}}{K_{t_0}}$;

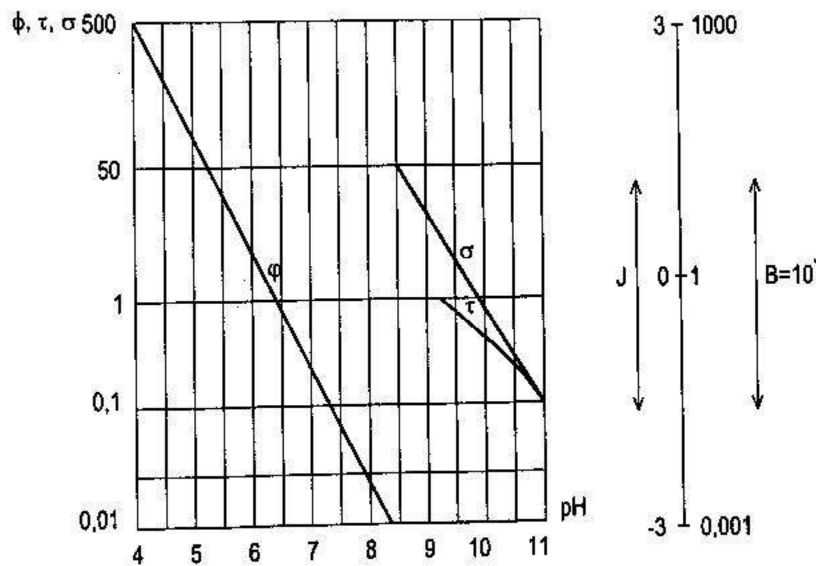
B, σ- các hệ số phụ thuộc vào pH của nguồn, được tính: $B = 10^J = 10^{(8,4-pH_s)}$.

$$\sigma = \frac{C_{0(HCO_3^-)}}{C_{0(CO_3^{2-})}}$$

τ, φ, σ - có thể xác định theo hình 10-3.

Để đơn giản tính toán, liều lượng axit cần thiết để ổn định nước có thể lấy gần đúng bằng độ kiềm riêng phần (K_P). Liều lượng axit này cao hơn liều lượng axit tính toán theo (10-23) vì khi axit hoá với liều lượng bằng độ kiềm K_P, pH của nước sẽ giảm xuống đến 8,4 trong khi đó chỉ cần giảm pH xuống pH_S là đủ ($pH_S > 8,4$). Cho nên trong quản lý cần xác định bằng thực nghiệm lượng axit cần thiết. Sơ bộ có thể xác định liều lượng axit theo:

$$P_a = \frac{e.K_P.100}{C} \quad (mg/l) \qquad (10\text{-}24)$$



Hình 10-3: Biểu đồ xác định τ, φ, σ theo pH

11.3. XỬ LÝ NƯỚC NGĂN NGỪA SỰ XÂM THỰC

11.3.1. Quá trình xử lý

Khi nguồn nước có chứa lượng CO_2 xâm thực gây ra sự ăn mòn, cần phải cho vào nước chất kiềm với liều lượng cần thiết để kết hợp với một phần CO_2 thành ion HCO_3^- theo phản ứng:



$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \qquad (10\text{-}25)$$

Lượng kiềm cần thiết được xác định theo các giá trị pH_0 và pH_S của nước.

11.3.2. Liều lượng kiềm cần thiết ngăn ngừa sự xâm thực

Phương pháp xác định liều lượng kiềm cần thiết về nguyên tắc giống phương pháp xác định liều lượng axit và liều lượng kiềm cần thiết sẽ tuỳ thuộc vào pH và pH_S của nước. Để tính toán ngăn ngừa quá trình xâm thực có các trường hợp sau:

+ $pH_0 < pH_S < 8,4$

+ $pH_0 < 8,4 < pH_S$.

1. Khi $pH_0 < pH_S < 8{,}4$

Trong trường hợp khi pH < 8,4 trong quá trình kiềm hoá sự biến đổi của pH sẽ tuân theo phương trình phân ly bậc một của axit H_2CO_3:

$$K_1 = \frac{C_{H^+}.C_{HCO_3^-}}{C_{CO_2}} \quad (10\text{-}26)$$

Logarit phương trình (10-26) pH sẽ được xác định:

$$pH = pK_1 - \lg C_{CO_2} + \lg C_{HCO_3^-} \quad (10\text{-}27)$$

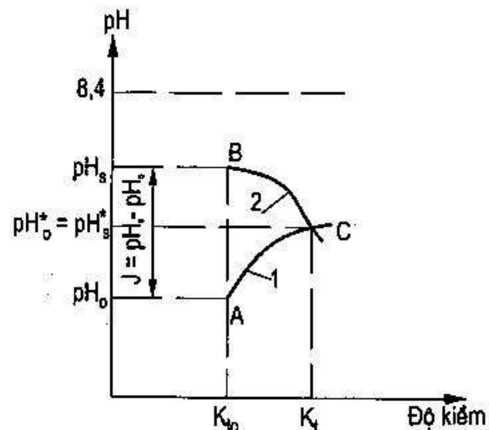
Quá trình kiềm hoá được biểu thị bằng hình 10-4.

- Điểm A tương ứng với độ kiềm K_{t0} và pH_0 của nguồn nước.
- Điểm B tương ứng với độ kiềm K_{t0} và pH_S.
- Điểm C đặc trưng cho trạng thái ổn định của nước K_t và $pH_0^* = pH_S^*$.

Trong quá trình kiềm hoá pH_0 của nước tăng lên và độ kiềm K_{t0} cũng đồng thời tăng, còn pH_S thì giảm ngược với trường hợp axit hoá.

Đường cong 1 đặc trưng cho quy luật thay đổi pH_0 của nước xác định theo công thức (10-10) với dấu ngược lại. Còn đường cong 2 xác định theo công thức (10-11) cũng theo dấu ngược lại và đặc trưng cho quy luật giảm $pH_0^* = pH_S^*$ (hình 10-4).

Kết hợp giải phương trình của đường cong 1 và đường cong 2 sẽ xác định được giá trị thay đổi của độ kiềm ΔK_t để ổn định nước.



Hình 10-4: Biểu đồ ổn định nước khi kiềm hoá với $pH_0 < pH_S < 8{,}4$

Tương tự như khi xác định liều lượng của axit, ΔK_t được tính:

$$\Delta K_t = \beta.K_{t_0} \quad (10\text{-}28)$$

trong đó: β - hệ số phụ thuộc vào pH_0 và chỉ số bão hoà J của nguồn nước, xác định theo biểu đồ hình 10-5;

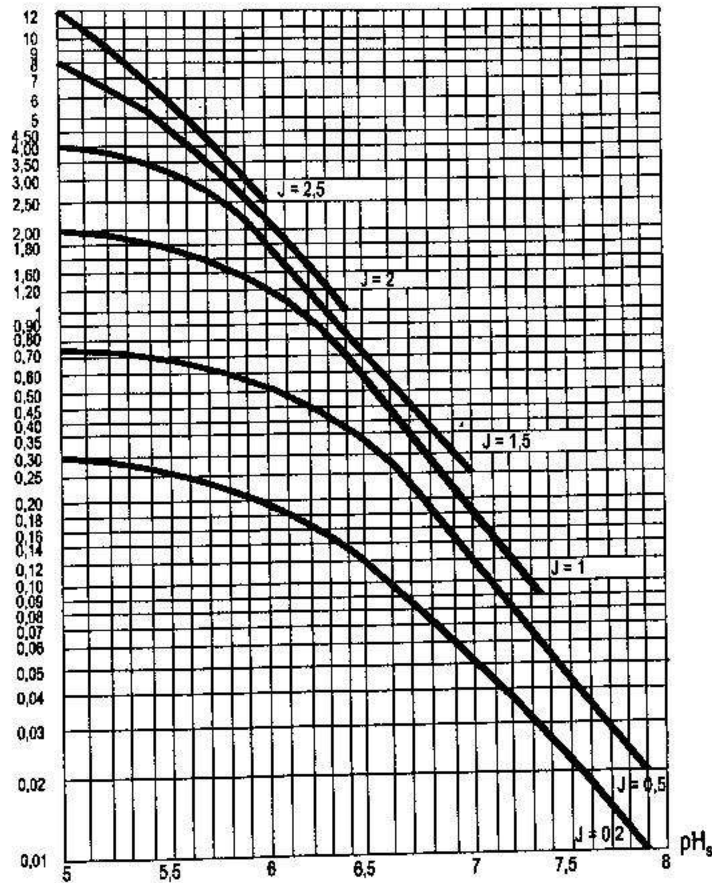
K_{t_0} - độ kiềm toàn phần của nguồn nước trước khi kiềm hoá.

Liều lượng kiềm được xác định:

$$P_K = e.\Delta K_t.\frac{100}{C} = e.\beta.K_{t_0}.\frac{100}{C} \quad (mg/l) \quad (10\text{-}29)$$

trong đó: e- đương lượng của chất kiềm hoá. Với NaOH: e = 40 (mg/mg-đl), $Ca(OH)_2$: e = 28 (mg/mg-đl).

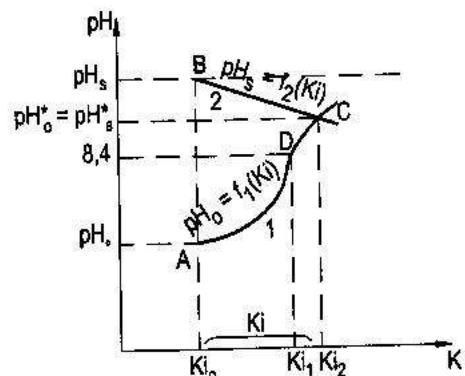
C- nồng độ chất kiềm hoá tinh khiết trong sản phẩm kỹ thuật %.



***Hình 10-5:** Biểu đồ xác định hệ số β khi xử lý ổn định bằng kiềm hoá khi $pH_0 < pH_S < 8,4$*

2. Khi $pH_0 < 8,4 < pH_S$

Nước có độ khoáng thấp thường có tính xâm thực cao và có chỉ tiêu $pH_0 < 8,4 < pH_S$. Sự thay đổi trị số pH khi kiềm hoá để ổn định nước trong trường hợp này được biểu thị trên (hình 10-6).



***Hình 10-6:** Biểu đồ ổn định nước khi kiềm hóa với $pH_0 < 8,4 < pH_S$*

Đường cong 1 biểu thị sự biến thiên của pH_0, đường cong 2 biểu thị sự biến thiên pH_S khi kiềm hoá. Điểm C là giao nhau của đường cong 1 và đường cong 2, tại điểm này nước ổn định. Giải kết hợp phương trình của đường cong 1 và đường cong 2 sẽ cho kết quả:

$$\Delta K_t = (\chi + \zeta + \chi.\zeta).K_{t_0} \quad (10\text{-}30)$$

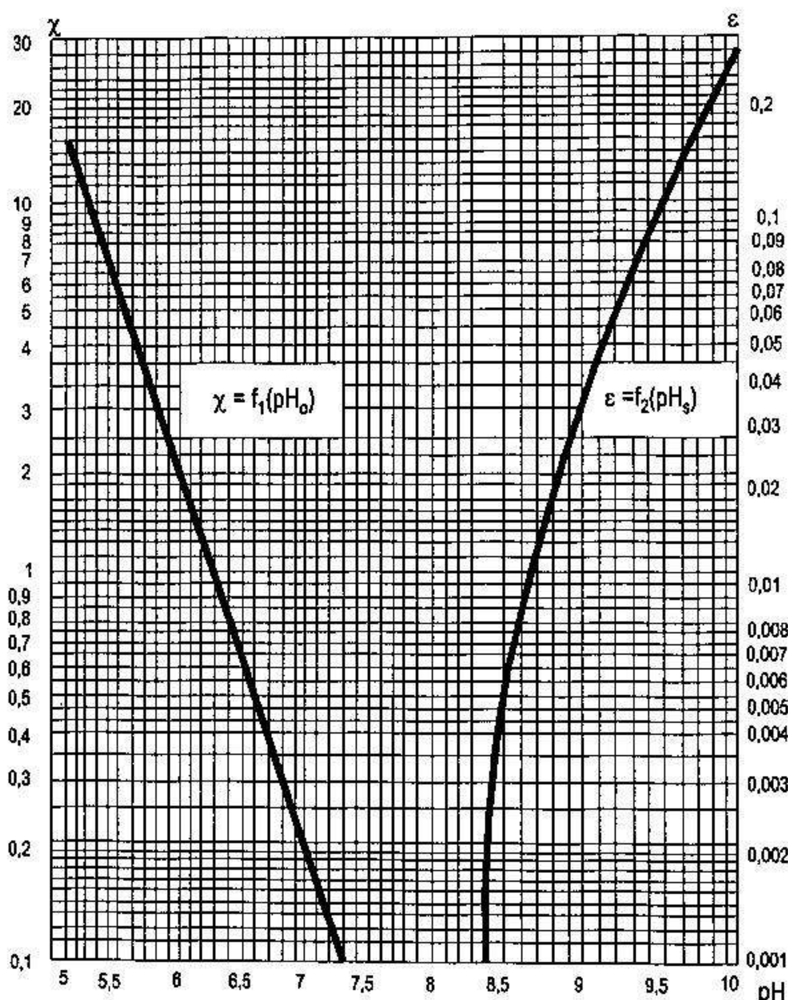
trong đó: ΔK_t- độ kiềm cần tăng để ổn định nước (mg-đl/l);

χ, ζ- hệ số phụ thuộc vào pH_0 và pH_S;

K_{t0}- độ kiềm toàn phần nước nguồn trước khi kiềm hoá (mg-đl/l).

Liều lượng chất kiềm để kiềm hoá được xác định:

$$P_K = e.(\chi + \zeta + \chi.\zeta).K_{t_0}\frac{100}{C} \quad (mg/l) \qquad (10\text{-}31)$$



Hình 10-7: *Biểu đồ xác định hệ số χ và ξ khi xử lý ổn định nước bằng kiềm hoá khi $pH_0 < 8,4 < pH_s$*

3. Kiềm hoá tạo màng bảo vệ đường ống

Để tạo ra lớp màng phủ bảo vệ lên thành đường ống dẫn nước bằng $CaCO_3$, thực nghiệm cho thấy nước phải có chỉ số bão hoà J = 0,5 ÷ 0,7. Nếu chỉ số bão hoà J > 0,7 sẽ gây ra hiện tượng tách cặn $CaCO_3$ và làm đục nước. Trường hợp chỉ số bão hoà J < 0,7 và nếu giảm đến khi $pH_0 < pH_S$ nước sẽ có tính xâm thực. Vì vậy phải xét các giới hạn ổn định để chỉ số bão hoà ở trị số J = 0,7.

• *Trường hợp $pH_S < 7,7$*

Trong quá trình kiềm hoá pH của nước tăng lên nhưng vẫn nhỏ hơn 8,4. Sự biến đổi pH tuân theo phương trình phân ly bậc một của axit H_2CO_3.

Liều lượng chất kiềm hoá có thể xác định bằng thực nghiệm:

$$P_K = \frac{K_{t_0}.C_{CO_2}(5.10^{-J}-1)}{220.K_{t_0}.10^{-J}+C_{CO_2}}.\frac{100.e}{C} \quad (mg/l) \qquad (10\text{-}32)$$

trong đó:

K_{t_0} - độ kiềm của nước nguồn trước khi kiềm hoá (mg-đl/l);

J - chỉ số bão hoà của nước;

C_{CO_2} - hàm lượng CO_2 tự do của nước nguồn trước khi kiềm hoá (mg/l).

Độ kiềm của nước sau khi kiềm hoá sẽ tăng lên với giá trị:

$$\Delta_{K_t} = \frac{K_{t_0}.C_{CO_2}(5.10^{-J}-1)}{220.K_{t_0}.10^{-J}+C_{CO_2}} \quad (mg\text{-}đl/l) \qquad (10\text{-}33)$$

• *Trường hợp khi $pH_S > 7,7$*

Sau khi kiềm hoá pH của nước sẽ tăng lên đến giá trị pH > 8,4. Sự biến đổi của pH chuyển từ phương trình phân ly bậc 1 sang bậc 2 của axit H_2CO_3.

Liều lượng chất kiềm hoá được xác định:

$$P_K = \left\{\frac{K_{t_0}.C_{CO_2}\left(10^{8,4-pH_0}-1\right)}{44K_{t_0}.10^{8,4-pH_0}+C_{CO_2}} + \frac{10^{pH_0-7,7}-1}{100+1,02.10^{pH_0-7,7}}\right. \left[K_{t_0} + \frac{K_{t_0}.C_{CO_2}\left(10^{8,4-pH_0}-1\right)}{44K_{t_0}.10^{8,4-pH_0}+C_{CO_2}}\right]\left.\right\}.\frac{100e}{C} \quad (mg\text{-}đl/l) \qquad (10\text{-}34)$$

trong đó: pH_0- độ pH của nước nguồn trước khi xử lý;

pH_S- độ pH của nước tương ứng với trạng thái cân bằng bão hoà.

Độ kiềm của nước sau khi bão hoà sẽ tăng lên được xác định:

$$\Delta_{K_t} = \left\{\frac{K_{t_0}.C_{CO_2}(10^{8,4-pH_0}-1)}{44.K_{t_0}.10^{8,4-pH_0}+C_{CO_2}} + \left[\frac{10^{pH_0-7,7}-1}{100+1,02.10^{pH_S-7,7}}\right]\right. \left[K_{t_0} + \frac{K_{t_0}.C_{CO_2}(10^{8,4-pH_0}-1)}{44.K_{t_0}.10^{8,4-pH_0}+C_{CO_2}}\right]\left.\right\} \quad (mg\text{-}đl/l) \qquad (10\text{-}35)$$

Cần chú ý rằng khi ổn định nước đã pha phèn để keo tụ, cần xác định lại các chỉ số về độ kiềm (K_t), hàm lượng khí cacbonic tự do (C_{CO_2}) và chỉ số bão hoà J sau quá trình keo tụ.

10.4. PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN VÀ ĐÓNG CẶN BÊN TRONG ĐƯỜNG ỐNG DẪN NƯỚC

10.4.1. Các dạng ăn mòn và đóng cặn trên đường ống

Mạng lưới đường ống cấp nước trong quá trình làm việc thường có hiện tượng là khả năng dẫn nước bị giảm, nguyên nhân là do cặn lắng đọng và bám dính lên thành ống làm giảm tiết diện ướt của đường ống.

Cặn đóng trong ống thường có đặc trưng khác nhau, từ dạng liên tục mịn bám đều theo chu vi ống đến dạng mấp mô. Các dạng thường gặp trong thực tế là:

- Lắng đọng dưới đáy tạo ra ở phần đáy ống một lớp cặn thô. Nguyên nhân có thể là do nước khi xử lý chưa triệt để còn chứa cặn lơ lửng hoặc cặn sắt, khi vận tốc nước trong ống nhỏ các loại cặn này lắng xuống và nén dần thành lớp cứng.

- Lắng đọng liên tục, được tạo ra khi nước quá bão hoà $CaCO_3$, trong trường hợp này $CaCO_3$ bám đều vào thành ống thành lớp rắn chắc. Nếu trong nước chứa cả cặn... thì cặn này lắng đọng cùng với cặn $CaCO_3$ tạo nên lớp cặn xi măng kết bám lệch tâm, dưới dày trên mỏng.

- Lắng đọng cục bộ, tạo thành lớp cặn mấp mô trên thành ống kim loại. Nguyên nhân là do sự ôxi hoá không đồng đều trên bề mặt, loại cặn này rất bền vững, gắn chặt vào bề mặt bên trong thành ống. Ngoài ra còn do sự phát triển của vi khuẩn sắt tạo nên.

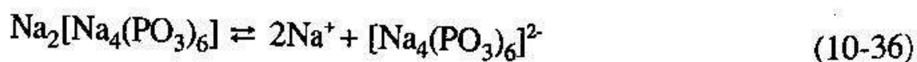
Lớp phủ sinh vật do các loại vi sinh vật, rong, tảo theo nguồn nước vào đường ống, khi gặp điều kiện thuận lợi như: hàm lượng ôxi, nhiệt độ, pH, các chất dinh dưỡng... chúng sẽ phát triển và bám vào thành ống.

10.4.2. Các phương pháp xử lý

a) Phương pháp chống ăn mòn và đóng cặn bằng poliphotphat

Khi nước có chỉ số bão hoà $J < 0$, nước có tính xâm thực. Để bảo vệ ống cần phải kiềm hoá chống ăn mòn, phương pháp này khó định lượng chính xác chất kiềm để giữ cho lớp phủ bảo vệ thành ống có độ dày cần thiết và tránh việc lắng đọng không đều của $CaCO_3$ trên toàn bộ chiều dài mạng lưới đường ống.

Phương pháp xử lý chống ăn mòn đạt hiệu quả hơn là dùng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$-Hexamelaphotphat. Bản chất của phương pháp này là khi hoà tan vào nước $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ phân ly thành các ion theo phương trình:



$$Na_2[Na_4(PO_3)_6] \rightleftarrows 2Na^+ + [Na_4(PO_3)_6]^{2-} \quad (10\text{-}36)$$

Khi cho $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ với hàm lượng nhỏ hơn tổng hàm lượng các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} sẽ tạo ra các phức chất không hoà tan $Ca[Ca_2(PO_3)_6]$, $Mg[Mg_2(PO_3)_6]$, $Fe[Fe_2(PO_3)_6]$... Các phức chất này bám dính lên thành ống tạo thành lớp bảo vệ không cho nước tiếp xúc trực

tiếp với thành ống là kim loại và ngăn chặn được quá trình xâm thực. Trong nước thiên nhiên thường chứa ion Ca^{2+} là chủ yếu nên phức chất tạo ra bảo vệ đường ống là $Ca[Ca_2(PO_3)_6]$.

Quá trình hình thành lớp màng bảo vệ phụ thuộc vào lượng $Na[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước, liều lượng càng cao thì quá trình tạo thành màng bảo vệ càng nhanh.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, khi hàm lượng $Na[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước nhỏ hơn 25 mg/l thành phần của màng bảo vệ bao gồm các phức chất của canxi và sắt, khi tăng lên đến 50-100 mg/l thì trong thành phần chất lắng đọng chỉ còn phức chất canxi. Như vậy quá trình tạo gỉ sắt đã bị ngăn chặn ngay từ đầu.

Nếu lượng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước tính theo P_2O_5 lớn hơn 70 mg/l, sẽ tạo ra các phức chất hoà tan $Na_2[Ca_2(PO_3)_6]$, $Na_2[Mg_2(PO_3)_6]$, $Na_2[Fe_2(PO_3)_6]$... lớp màng bảo vệ không hình thành, quá trình ăn mòn đường ống lại xảy ra. Vì vậy lượng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước không nên lớn hơn 70 mg/l tính theo mg-đl các cation đa hoá trị có trong nước (ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}) để tạo ra màng bảo vệ. Do lượng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước cao nên phương pháp này áp dụng để xử lý chống ăn mòn cho hệ thống cấp nước công nghiệp.

Khi nước có chỉ số bão hoà $J > 0$, lượng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ cho vào nước sẽ ngăn chặn quá trình tạo cặn kết bám rắn chắc trên thành ống. Nguyên nhân là $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ có khả năng tạo thành màng bao bọc tinh thể cặn $CaCO_3$, không cho cặn này tiếp tục lớn lên và kết dính vào nhau. Lượng $Na_2[Na_4(PO_3)_6]$ cần thiết được tính theo P_2O_5 là 1-2 mg/l.

b) Phương pháp chống ăn mòn bằng silicat natri

Khi cho thuỷ tinh lỏng Na_2SiO_3 vào nước, các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} có trong nước sẽ thay thế các ion Na^+ để tạo thành $CaSiO_3$, $MgSiO_3$. Các hợp chất này được tạo ra kết dính lên thành ống thành lớp màng bảo vệ. Ngoài ra phản ứng thuỷ phân Na_2SiO_3 còn tạo ra sự kiềm hoá làm trị số của chỉ số bão hoà $J > 0$.

Tuỳ theo trị số của pH của nước nguồn có thể chọn thuỷ tinh lỏng với các tỉ số $a = \frac{C_{SiO_2}}{C_{Na_2O}}$ khác nhau.

+ pH = 6 ÷ 7 tỉ số a lấy từ 2,4 ÷ 2,8

+ pH = 7 ÷ 8 tỉ số a lấy từ 2,8 ÷ 3,2

Thông thường liều lượng Na_2SiO_3 lấy từ 7 ÷ 30 mg/l (tính theo SiO_2), liều lượng lớn dùng khi nước có tổng hàm lượng muối lớn 1000 - 2000 mg/l. Thời gian đầu nên

dùng liều lượng Na_2SiO_3 cao để nhanh chóng tạo ra lớp màng bảo vệ trên thành ống. Khi đã hình thành màng bảo vệ có thể giảm liều lượng Na_2SiO_3 xuống còn 3 - 4 mg/l (tính theo SiO_2).

Nồng độ Na_2SiO_3 trước khi pha vào nước không được lớn hơn 3% (tính theo SiO_2).

c) Phương pháp ngăn ngừa vi sinh vật phát triển trong đường ống

Biện pháp cơ bản để bảo vệ đường ống dẫn và các công trình xử lý nước khỏi lớp màng vi sinh vật là bảo vệ nguồn nước cấp không bị nhiễm bẩn bởi các chất thải có khả năng kích thích sự phát triển của sinh vật.

Nếu dùng hồ chứa nước làm nguồn cung cấp nước để ngăn chặn sự phát triển của rong, tảo và vi sinh vật thì phương pháp thông dụng là dùng $CuSO_4$ cho vào nước. Lượng $CuSO_4$ cần phải xác định cụ thể cho từng trường hợp bằng thực nghiệm đủ để diệt rong, tảo, vi sinh vật trong nước nhưng không gây độc hại cho người sử dụng.

Trong trường hợp không thể xử lý bằng $CuSO_4$, cần có biện pháp xử lý khác như clo hoá sơ bộ ngay tại công trình khai thác đầu nguồn. Liều lượng clo và phương pháp clo hoá cũng phải xác định bằng thực nghiệm cho từng trường hợp cụ thể.

Chương 11

QUÁ TRÌNH LÀM MỀM NƯỚC

11.1. KHÁI NIỆM CHUNG

Quá trình làm giảm độ cứng của nước gọi là sự làm mềm nước hoặc làm mềm nước là quá trình xử lý làm giảm nồng độ ion Ca^{2+} và ion Mg^{2+} có trong nước.

Hiện nay có 3 phương pháp làm mềm nước:

+ Phương pháp hoá học.

+ Phương pháp trao đổi ion.

+ Phương pháp nhiệt.

Để lựa chọn phương pháp làm mềm nước hiệu quả cao, phải căn cứ vào mức độ làm mềm cần thiết, chất lượng nguồn nước và các chỉ tiêu kinh tế khác. Thực tế thường áp dụng kết hợp các phương pháp.

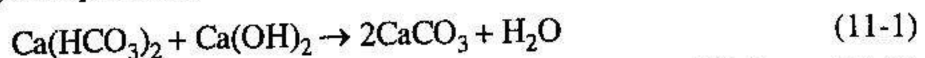
11.2. QUÁ TRÌNH LÀM MỀM NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

Thực chất của phương pháp hoá học để làm mềm nước là dùng các hoá chất có khả năng kết hợp với các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} có trong nước tạo ra các hợp chất kết tủa và chúng được loại ra khỏi nước bằng các công trình lắng, lọc. Các hoá chất được sử dụng có thể là $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, NaOH.

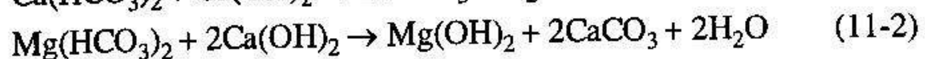
11.2.1. Làm mềm nước bằng vôi

Làm mềm nước bằng vôi sẽ khử được độ cứng cacbonat và cần làm giảm độ kiềm của nước theo yêu cầu.

Khi cho vôi vào nước kết hợp với các muối của canxi và magiê, các cặn $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ lắng đọng theo phản ứng:

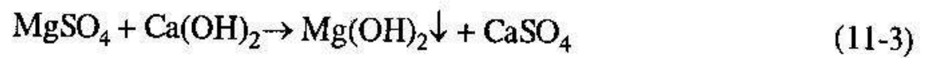


$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + H_2O \quad (11\text{-}1)$$

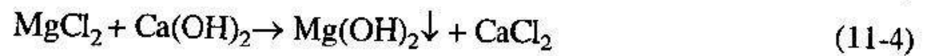


$$Mg(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CaCO_3 + 2H_2O \quad (11\text{-}2)$$

Nếu tổng hàm lượng của các ion HCO_3^- và CO_3^{2-} có trong nước nhỏ hơn tổng hàm lượng của các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} thì sẽ có một lượng magiê hoà tan trong nước dưới dạng muối của axit mạnh như $MgSO_4$, $MgCl_2$. Trong trường hợp này khi xử lý bằng vôi các muối này chuyển thành $Mg(OH)_2$ không tan và một lượng tương đương muối canxi đồng thời được tạo thành tan trong nước.



$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaSO_4 \qquad (11\text{-}3)$$



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCl_2 \qquad (11\text{-}4)$$

Quá trình này làm giảm nồng độ ion Mg^{2+} nhưng độ cứng của nước không giảm bởi vì ion Ca^{2+} thay thế cho ion Mg^{2+} tách ra khỏi nước đúng một lượng tương đương với nó. Trong trường hợp này để giảm độ cứng phải pha thêm vào nước một lượng ion CO_3^{2-} sao cho tích số nồng độ CO_3^{2-} mới cho vào và nồng độ ion Ca^{2+} của vôi đã thay thế cho ion Mg^{2+} lớn hơn tích số hoà tan của $CaCO_3$.

Các hợp chất $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ tạo thành có khả năng làm cho dung dịch quá bão hoà, khi đó trong nước đã làm mềm sẽ còn lại một lượng $Ca(OH)_2$ dư. Nếu lượng dư này quá lớn sẽ làm tăng lại độ cứng và độ kiềm của nước đã làm mềm. Như vậy hiệu quả của quá trình làm mềm nước bằng vôi phụ thuộc vào điều kiện cân bằng bão hoà của nước bởi các hợp chất $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ được tạo ra.

Liều lượng vôi cần thiết để khử độ cứng cacbonat phụ thuộc vào tỷ số của các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, và HCO_3^- có trong nước.

• Trường hợp nếu nồng độ của ion Ca^{2+} lớn hơn nồng độ ion HCO_3^- ($C_{CO_2} > C_{HCO_3^-}$), liều lượng vôi được xác định:

$$P_v = 28\left[\frac{C_{CO_2}}{22} + \frac{C_{HCO_3^-}}{61} \pm \frac{P_P}{e} + 0{,}5\right]\frac{100}{C_V} \qquad (mg/l) \qquad (11\text{-}5)$$

trong đó:

P_V - liều lượng vôi kỹ thuật (mg/l);

C_{CO_2} - hàm lượng CO_2 tự do trong nước (mg/l);

$C_{HCO_3^-}$ - hàm lượng HCO_3^- trong nước (mg/l);

P_P - liều lượng phèn ($FeSO_4$ hoặc $FeCl_3$) dùng keo tụ nước (mg/l);

e - đương lượng của phèn;

C_V - hàm lượng vôi tinh khiết tính theo CaO trong vôi kỹ thuật (%);

0,5 - lượng vôi dư để đảm bảo lắng cặn $CaCO_3$ (mg-đl/l) khi pH = 9,5;

$\frac{P_P}{e}$ - lấy giá trị dương khi cho phèn vào nước sau khi cho vôi hay cho cùng với vôi, và $\frac{P_P}{e}$ lấy giá trị âm khi cho phèn trước vôi bởi vì khi phèn bị thuỷ phân đã làm giảm độ kiềm tự nhiên của nước.

• Trường hợp nếu nồng độ của ion Ca^{2+} nhỏ hơn nồng độ ion HCO_3^- ($C_{CO_2} > C_{HCO_3^-}$), liều lượng vôi được xác định:

$$P_v = 28\left[\frac{C_{CO_2}}{22} + 2\frac{C_{HCO_3^-}}{61} - \frac{C_{Ca_2^+}}{20} \pm \frac{P_P}{e} + 1\right]\frac{100}{C_V} \quad (mg/l) \qquad (11\text{-}6)$$

trong đó:

$C_{Ca_2^+}$ - hàm lượng ion Ca^{2+} trong nước (mg/l);

Các đại lượng khác tương tự như (11-5);

1 - lượng vôi dư (mg-đl/l) vì chuyển $Mg(HCO_3)^{2-}$ hoà tan thành hợp chất không hoà tan $Mg(OH)_2$.

Để lắng $Mg(OH)_2$ nước phải có độ kiềm cao, nhằm tăng cường quá trình lắng cặn $CaCO_3$ và $Mg(OH)_2$ tạo ra khi làm mềm nước bằng vôi cần phải cho phèn vào nước. Do quá trình làm mềm nước bằng vôi diễn ra trong khoảng pH > 9 nên không dùng được phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$ vì trong môi trường kiềm $Al_2(SO_4)_3$ tạo ra aluminat hoà tan vì vậy phải dùng phèn sắt $FeCl_3$ hoặc $FeSO_4$.

Liều lượng phèn sắt để tăng cường quá trình lắng cặn được xác định:

$$P_P = 3\sqrt[3]{M} \quad (mg/l) \qquad (11\text{-}7)$$

trong đó:

P_P - liều lượng phèn sắt (tính theo sản phẩm không ngậm nước) mg/l;

M - hàm lượng cặn tạo ra khi khử độ cứng cacbonat (M) được tính:

+ Khi $C_{Ca_2^+} > C_{HCO_3^-}$ (tính theo mg-đl/l) khi dùng (11-5):

$$M = M_0 + 50\frac{C_{CO_2}}{22} + 2{,}50\frac{C_{HCO_3^-}}{61} + P_V\frac{100 - C_V}{100} \quad (mg/l) \qquad (11\text{-}8)$$

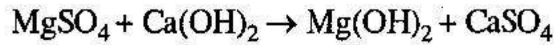
+ Khi $C_{Ca_2^+} < C_{HCO_3^-}$ (tính theo mg-đl/l) khi dùng (11-6).

trong đó: M_0 - hàm lượng cặn lơ lửng trong nước nguồn trước khi pha vôi (mg/l).

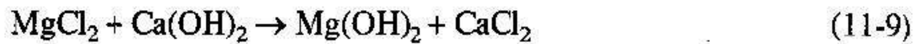
Các đại lượng khác tương tự như (11-5) và (11-6)

11.2.2. Làm mềm nước bằng vôi và sôđa

Khi tổng hàm lượng các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} lớn hơn tổng hàm lượng các ion HCO_3^- và CO_3^{2-}, nếu sử dụng vôi thì chỉ khử được độ cứng của ion Mg^{2+}, còn độ cứng do ion Ca^{2+} lại tăng lên, điều đó có nghĩa là độ cứng toàn phần không thay đổi. Để khắc phục điều này cần phải cho thêm sôđa vào nước, phản ứng sẽ diễn ra:

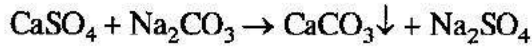


$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4$$

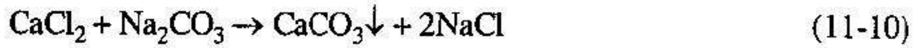


$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 \qquad (11\text{-}9)$$

Các muối của canxi được tạo thành tiếp tục tham gia phản ứng:



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaCl \qquad (11\text{-}10)$$

Theo các phản ứng trên có thể xác định được lượng vôi và sôda cần thiết:

$$P_V = 28\left[\frac{C_{CO_2}}{22} + \frac{C_{HCO_3^-}}{61} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{12} \pm \frac{P_P}{e} + 0,5\right]\frac{100}{C_V} \quad (mg/l) \qquad (11\text{-}11)$$

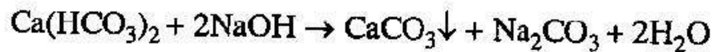
$$P_S = 58\left[\frac{C_{Ca^{2+}}}{20} + \frac{C_{Mg^{2+}}}{12} - \frac{C_{HCO_3^-}}{61} \pm \frac{P_P}{e} + 1\right]\frac{100}{C_S} \quad (mg/l) \qquad (11\text{-}12)$$

Trong đó các đại lượng được ký hiệu tương tự như (11-5) và (11-6).

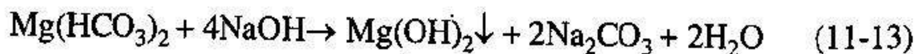
Quá trình tạo kết tủa khi làm mềm nước bằng vôi - sôđa xảy ra theo 2 giai đoạn đó là: Sự tạo thành $CaCO_3$ và sự lớn lên của tinh thể $CaCO_3$. Những tinh thể $CaCO_3$ có kết tủa mịn không lắng tốt, vì vậy để loại trừ kết tủa mịn này ra khỏi nước phải tổ hợp chúng lại bằng cách gia nhiệt hoặc kết hợp với việc làm đông tụ. Trong trường hợp này sự làm mềm nước được tiến hành sau khi đông tụ hoặc cùng một lúc với đông tụ.

11.2.3. Làm mềm nước bằng xút

Khi cho xút (NaOH) vào nước chúng sẽ kết hợp với các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} theo phương trình:

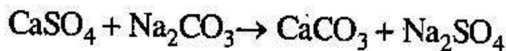


$$Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

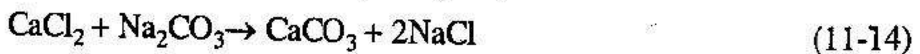


$$Mg(HCO_3)_2 + 4NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2Na_2CO_3 + 2H_2O \qquad (11\text{-}13)$$

Sôđa được tạo thành sẽ tác dụng với độ cứng không cacbonat:



$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

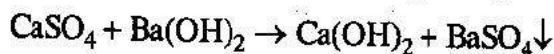


$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl \qquad (11\text{-}14)$$

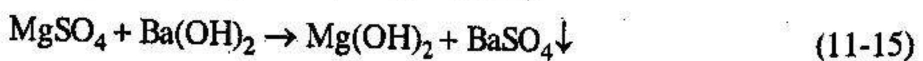
Vì vậy mà độ cứng cacbonat và một phần độ cứng không cacbonat được khử khỏi nước với một lượng tương đương với Na_2CO_3 được tạo thành.

11.2.4. Làm mềm nước bằng muối bari

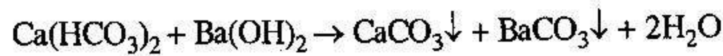
Phương pháp này tương tự như phương pháp làm mềm nước bằng vôi-sôđa. Phản ứng làm mềm nước bằng hợp chất bari diễn ra theo các phương trình sau:



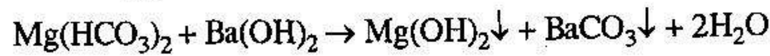
$$CaSO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 + BaSO_4\downarrow$$



$$MgSO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + BaSO_4\downarrow \qquad (11\text{-}15)$$

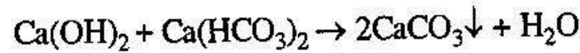


$$Ca(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + BaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

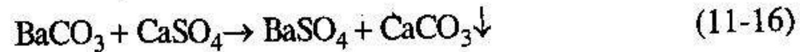


$$Mg(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + BaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

Hydrôxit canxi và cacbonat bari được tạo thành tiếp tục khử độ cứng:



$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + H_2O$$



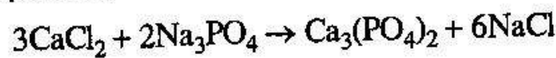
$$BaCO_3 + CaSO_4 \rightarrow BaSO_4 + CaCO_3\downarrow \qquad (11\text{-}16)$$

Phương pháp làm mềm nước bằng muối bari có ưu điểm là:

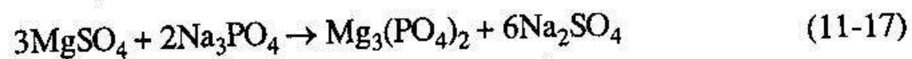
- Những chất được tạo thành trong nước không hoà tan, nên dễ dàng loại chất này bằng quá trình lắng, lọc.
- Hàm lượng muối của canxi và magiê tạo nên độ cứng của nước sẽ bị khử hết và quá trình làm mềm nước được thực hiện hoàn toàn.
- Các muối của bari tạo ra không hoà tan trong nước nên việc định lượng không cần độ chính xác cao.
- Các phản ứng của muối bari không phải là thay thế muối này bằng muối khác mà chúng được tách hoàn toàn ra khỏi nước nhưng nhược điểm của phương pháp này là muối bari có giá thành cao và phản ứng xảy ra chậm.

11.2.5. Làm mềm nước bằng photphat

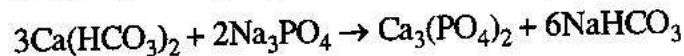
Trong thực tế người ta còn dùng Na_3PO_4 để làm mềm nước, bởi vì Na_3PO_4 kết hợp với canxi và magiê tạo thành muối khó tan:



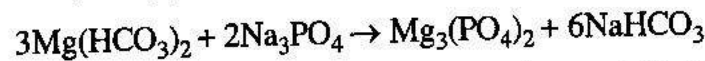
$$3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaCl$$



$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6Na_2SO_4 \qquad (11\text{-}17)$$



$$3Ca(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$



$$3Mg(HCO_3)_2 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6NaHCO_3$$

Phương pháp này được dùng để làm mềm nước hoàn toàn sau khi đã khử được phần lớn độ cứng bằng vôi-sôđa.

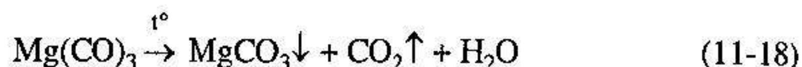
Na_3PO_4 cho kết quả tốt, nhưng axit H_3PO_4 giá thành rất cao nên chỉ dùng trong khi yêu cầu làm mềm nước triệt để. Muối của axit H_3PO_4 dùng để làm mềm nước cấp cho nồi hơi, khi không cần làm mềm trước khi cho vào nồi hơi thì sẽ xử lý trong nồi hơi, khi đó phải cho chất chống đóng cặn vào nồi hơi. Quá trình làm mềm nước bằng photphat cho hiệu quả cao khi nhiệt độ lớn hơn 100°C

11.3. QUÁ TRÌNH LÀM MỀM NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT

Khi đun nước đến nhiệt độ sôi, thì các muối bicacbonat của canxi và magiê bị biến đổi:

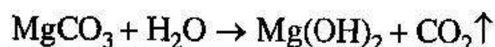


$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$



$$Mg(CO)_3 \xrightarrow{t^o} MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (11\text{-}18)$$

Các quá trình này có thể hoàn toàn xảy ra theo chiều thuận. Khi nước sôi ở nhiệt độ cao độ hoà tan của khí CO_2 giảm, độ cứng cacbonat cũng giảm nhưng không thể khử hết vì trong nước vẫn còn một lượng $CaCO_3$ hoà tan. Đối với magiê độ hoà tan của $MgCO_3$ tương đối cao vì vậy khi sôi thời gian dài $MgCO_3$ mới bị thuỷ phân tạo thành $Mg(OH)_2$ ít tan:



$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CO_2\uparrow$$

Như vậy khi đun nóng nước độ cứng cacbonat sẽ giảm đáng kể. Nếu kết hợp với làm mềm nước bằng hoá chất, bông cặn tạo ra có kích thước lớn độ nhớt giảm sẽ lắng nhanh. Làm mềm nước bằng phương pháp nhiệt được áp dụng cho hệ thống cấp nước công nghiệp.

11.4. QUÁ TRÌNH LÀM MỀM NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRAO ĐỔI ION

11.4.1. Khái niệm cơ bản

Phương pháp trao đổi là phương pháp dựa trên khả năng trao đổi ion của các vật liệu rắn khác nhau. Chất có khả năng trao đổi hấp phụ các ion trong dung dịch chất điện ly gọi là ion trao đổi - Ionit.

Chất trao đổi ion là những hạt chất rắn không tan trong nước, gắn trên nó là các cation hay anion có thể trao đổi được. Các ion này có thể trao đổi tương đương về mặt tỉ lượng với các ion cùng dấu với nó khi tiếp xúc với các dung dịch chứa chất điện ly. Ionit gồm các loại:

- Cationit là loại có khả năng trao đổi cation - (ion dương).
- Anionit là loại có khả năng trao đổi anion - (ion âm).
- Một số vật liệu có khả năng trao đổi cả cation và anion được gọi là chất trao đổi ion lưỡng tính.

Quá trình trao đổi ion có thể biểu diễn:



$$R^-I^+ + M^+X^- \rightleftharpoons R^-M^+ + I^+X$$

$$R^+Y^- + M^+X^- \rightleftharpoons R^+X^- + Y^-M^+ \qquad (11\text{-}19)$$

trong đó:

R^-I^+ - cationit có ion I^+ có thể trao đổi được với các ion M^+ trong dung dịch;

R^+Y^- - anionit có ion Y^- có thể trao đổi được với các ion X^- trong dung dịch.

R^-, R^+ - mạng chất rắn không tan của chất trao đổi ion.

Với các cationit, I^+ thường là H^+ hoặc Na^+ được gọi là cationit hiđrô hoặc cationit natri.

Còn các anionit Y^- thường là OH^- hoặc Cl^- được gọi là anionit hiđrôxyl hoặc anionit clorua.

Các nhóm chức chứa trong mạng chất trao đổi ion về thực chất là các nhóm axit (cationit) hoặc bazơ (anionit) vì chúng có khả năng nhường proton hay thu nhận proton. Tuỳ theo bản chất chúng có thể là các axit, bazơ mạnh hoặc axit, bazơ yếu.

Tương ứng sẽ có cationit, anionit mạnh hoặc cationit, anionit yếu. Với các loại chất trao đổi ion mạnh, chúng có khả năng trao đổi ion ở khoảng pH rộng của dung dịch, cationit yếu chỉ có thể hoạt động ở vùng pH cao, còn anionit yếu chỉ có thể hoạt động ở vùng pH thấp.

Trao đổi ion là một quá trình thuận nghịch, tương đương về điện tích. Ví dụ như để trao đổi được một ion hoá trị 2 cần phải có hai ion hoá trị 1 đi ra khỏi mạng trao đổi.

11.4.2. Vật liệu trao đổi ion

Vật liệu có tính năng trao đổi ion có thể là loại tự nhiên hay tổng hợp, có nguồn gốc vô cơ hay hữu cơ. Các vật liệu trao đổi ion ở dạng rắn không tan trong nước và không tan trong hầu hết các dung môi hữu cơ.

Trên bề mặt chất trao đổi ion tồn tại các nhóm chức, trong từng nhóm chức chứa hai thành phần tích điện của nhóm chức cố định và của ion linh động có thể trao đổi được. Cấu trúc của chúng được thể hiện ở bảng 11-1.

Bảng 11-1: Điện tích của các nhóm chức

Dạng chất trao đổi	Mạng chất rắn	Nhóm chức cố định	Ion linh động
Cationit	Vô cơ, hữu cơ	Âm	Dương
Anionit	Vô cơ, hữu cơ	Dương	Âm
Lưỡng tính	Vô cơ, hữu cơ	Âm, dương	Âm, dương

Các vật liệu trao đổi ion dùng để làm sạch nước có thể là tự nhiên hay tổng hợp.

- Tự nhiên: than bùn, glayconite.
- Tổng hợp: than lưu hoá, nhựa tổng hợp.

Than bùn dùng làm ion trao đổi phải có thành phần axit humíc lớn hơn 15% và có kích thước hạt 0,75 - 1,0mm. Trước khi đưa vào sử dụng phải làm sạch bụi, sau đó cho ngâm vào dung dịch NaCl nồng độ 15% và axit hoá bằng axit HCl đến pH = 2.

Glayconite có cấu trúc không định hình, có công thức hoá học: $(Na_2O.K_2O)_x(MgO)_y(Fe_2O_3.Al_2O_3)_z(SiO_2)_n$. Khi dùng glayconite phải loại bỏ tất cả các tạp chất(sét, thạch anh) rồi đốt nóng ở 300 - 400°C để có độ cứng và độ bền với nước. Glayconite nguyên chất sau khi làm sạch có dạng hạt mịn, bóng, mầu xanh lục, kích thước hạt 0,2 - 0,6mm. Có thể dùng trong môi trường trung tính hoặc kiềm, một phần nhỏ bị hoà tan trong môi trường nước.

Một số vật liệu trong tự nhiên có khả năng trao đổi ion như: đôlômit, apatit, zeolit...

Than lưu hoá có được do gia công than đá bằng axit H_2SO_4 đặc bằng cách là nghiền than đến kích thước hạt 1 - 5mm rồi trộn với oleum (dung dịch axit H_2SO_4 với 18-20% SO_3) hoặc với axit H_2SO_4 nồng độ 98% với tỉ lệ 1 : 4, lưu hoá ở nhiệt độ 180-200°C trong 6 giờ, sau đó rửa khỏi axit và phân loại theo kích thước hạt.

Nhựa tổng hợp hay là nhựa trao đổi ion, là những pôlime không tan trong nước, có chứa nhóm ion có khả năng trao đổi ion. Nhựa trao đổi ion có độ dẻo và trương nở trong dung môi có độ xốp lớn. Độ bền hoá học, cơ học và nhiệt của nhựa trao đổi ion phụ thuộc vào cấu trúc và mức độ liên kết của mạng cũng như vào bản chất và mật độ của các nhóm chức; tuy nhiên độ bền này cũng chỉ có giới hạn. Tính năng trao đổi ion của vật liệu chủ yếu được quyết định bởi các nhóm chức. Mật độ nhóm chức xác định dung lượng trao đổi ion của nhựa. Bản chất của nhóm chức trong mạng cũng ảnh hưởng đến tính chọn lọc trao đổi như các ion trao đổi ưa các nhóm chức mà chúng có khả năng tạo phức hay cặp ion. Rất nhiều loại nhựa trao đổi ion với các tính chất khác nhau được sản xuất, chúng không chỉ khác nhau về bản chất hoá học và mật độ nhóm chức mà còn khác nhau về thành phần hoá học và mức độ liên kết ngang của mạch pôlyme nhằm tương thích với điều kiện sử dụng.

Chất trao đổi ion tự nhiên do có nhiều hạn chế, không ưu việt bằng chất trao đổi ion tổng hợp. Nên thực tế chất trao đổi ion tổng hợp được sử dụng phổ biến.

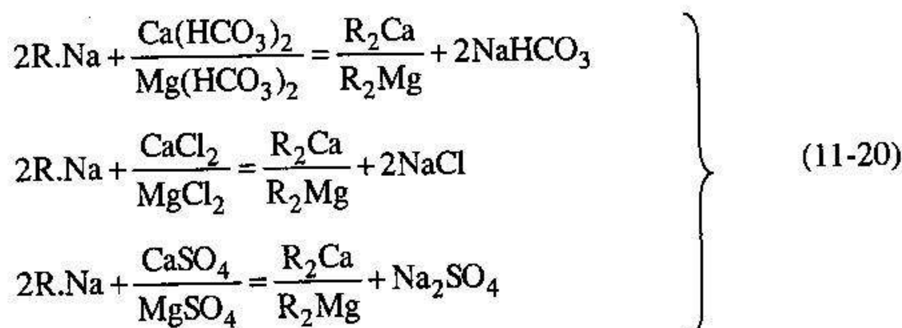
Nhựa trao đổi ion hiện nay được ngành công nghiệp hoá học sản xuất hàng loạt với nhiều loại khác nhau. Bảng 11-2 giới thiệu tính năng, thành phần cấu trúc của một số vật liệu trao đổi ion của Mỹ.

Bảng 11-2: Đặc tính của vật liệu trao đổi

	Tên - Mạng cấu trúc	Khối lượng riêng (g/ml)	Lưu lượng nước (%)	pH	Nhiệt độ làm việc tối đa (°C)	Dung lượng trao đổi (đl/l)	Độ trương nở (%)	Ghi chú
Cationit mạnh dùng Na^+	Amberlite IR -120S-DVB dạng gel	1,26	45	0-14	120	2,1	5-7	Loại tốt, đủ tiêu chuẩn
	Amberlite IR -130S-DVB dạng gel	1,32	46	0-14	120	1,9	5-7	Tốc độ nhanh, hiệu quả cao
	Amberlite 252S-DVB dạng xốp lớn	1,27	49	0-14	150	1,8	3-5	Bền cơ học, tốc độ hoạt động cao
Anionit mạnh dùng Cl^-	Amberlite IRA-420C-DVB dạng gel	1,09	43	0-14	60 (OH); 80 (Cl)	1,2	20-22	Chất lượng cao, dung lượng lớn, bền cơ học, ôxi hoá
	Amberlite IRA-900(C)S -DVB dạng xốp lớp	1,07	63	0-14	60 (OH); 80 (Cl)	1,0	15-20	Bền cơ học, tốc độ nhanh

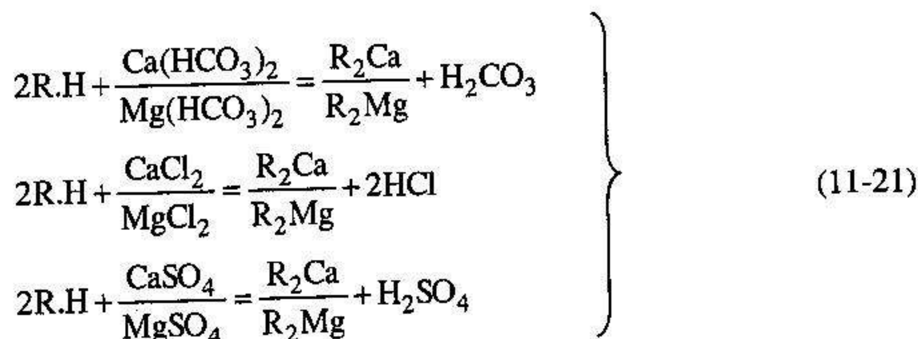
11.4.3. Quá trình trao đổi ion

Khi lọc nước qua lớp vật liệu lọc cationit. Các cationit này gắn cation Na^+ hoặc H^+ sẽ trao đổi với ion Ca^{2+}, Mg^{2+} hoà tan trong nước các phản ứng xảy ra:



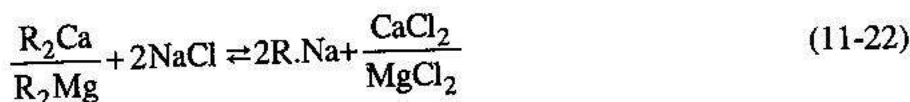
$$\left.\begin{aligned} &2R.Na+\frac{Ca(HCO_3)_2}{Mg(HCO_3)_2}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+2NaHCO_3\\ &2R.Na+\frac{CaCl_2}{MgCl_2}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+2NaCl\\ &2R.Na+\frac{CaSO_4}{MgSO_4}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+Na_2SO_4 \end{aligned}\right\} \quad (11\text{-}20)$$

Hoặc:



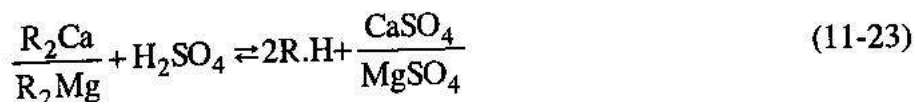
$$\left.\begin{aligned} &2R.H+\frac{Ca(HCO_3)_2}{Mg(HCO_3)_2}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+H_2CO_3\\ &2R.H+\frac{CaCl_2}{MgCl_2}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+2HCl\\ &2R.H+\frac{CaSO_4}{MgSO_4}=\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+H_2SO_4 \end{aligned}\right\} \quad (11\text{-}21)$$

Trong đó R chỉ lõi không hoà tan của cationit tổng hợp, đó là một axit không tan trong nước, theo mức độ lọc nước qua lớp cationit, ngày càng nhiều nhóm hoạt tính được thay thế bằng ion Ca^{2+} và Mg^{2+} của nước. Do đó khả năng trao đổi ion của vật liệu lọc giảm dần theo thời gian, để khôi phục lại khả năng trao đổi ion của cationit bằng cách là rửa lớp vật liệu lọc bằng dung dịch muối NaCl đối với vật liệu cation - Na và dung dịch axit H_2SO_4 đối với vật liệu cation - H. Quá trình gọi là quá trình hoàn nguyên:



$$\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+2NaCl \rightleftarrows 2R.Na+\frac{CaCl_2}{MgCl_2} \quad (11\text{-}22)$$

Hoặc:



$$\frac{R_2Ca}{R_2Mg}+H_2SO_4 \rightleftarrows 2R.H+\frac{CaSO_4}{MgSO_4} \quad (11\text{-}23)$$

Độ kiềm của nước xử lý qua cation - Na bằng độ cứng cacbonat của nước chưa xử lý. Vì vậy cation - Na chỉ có thể dùng trong trường hợp khi độ kiềm cho phép của nước đã xử lý bằng hoặc lớn hơn độ cứng cacbonat nước chưa xử lý. Nên dùng cation - Na khi độ cứng toàn phần của nước chưa xử lý dưới 10 mg-đl/l. Khi giới hạn độ cứng từ 0,01-0,02 mg-đl/l phải dùng các bộ lọc cationit hai bậc. Đó là sơ đồ cationit H-Na song song và cationit H-Na nối tiếp.

Chương 12

CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ KHÁC

12.1. QUÁ TRÌNH KHỬ AMÔNI

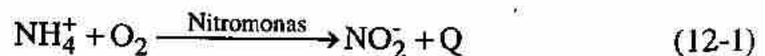
12.1.1. Nguồn gốc và các dạng tồn tại của amôni trong nước

a) Nguồn gốc

Các hợp chất hữu cơ chứa nitơ có trong nước thiên nhiên có các nguồn gốc sau:

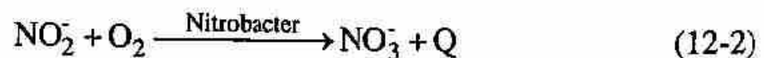
- Do các chất thải sinh hoạt và công nghiệp có chứa chất hữu cơ chủ yếu là protein (hợp chất có chứa nitơ). Prôtein do tác dụng của các nhóm vi khuẩn tạo thành amôni (NH_4^+), nhóm vi sinh vật tiến hành quá trình này gọi chung là nhóm vi khuẩn nitrat hoá bao gồm hai nhóm tiến hành hai giai đoạn của quá trình:

+ Quá trình ôxi hoá NH_4^+ tạo thành NO_2^- được tiến hành bởi nhóm vi khuẩn nitrit hoá. Chúng thuộc nhóm vi sinh vật hiếu khí tự dưỡng hoá năng-nitromonas.



$$NH_4^+ + O_2 \xrightarrow{\text{Nitromonas}} NO_2^- + Q \qquad (12\text{-}1)$$

+ Quá trình ôxi hoá NO_2^- tạo thành NO_3^- được thực hiện bởi nhóm vi khuẩn nitrat hoá. Chúng cũng là những vi sinh vật hiếu khí tự dưỡng hoá năng - nitrobacter.



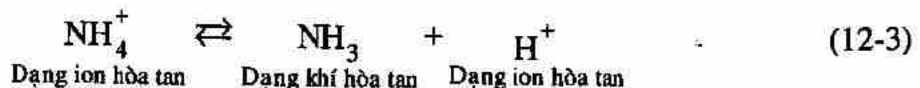
$$NO_2^- + O_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} NO_3^- + Q \qquad (12\text{-}2)$$

- Nitrat (NO_3^-) có ở trong nước do nitơ có trong không khí, khi mưa có sấm, sét nitơ bị ôxi hoá và kết hợp với nước tạo thành axit HNO_3 chảy vào sông hồ.

- Các nguồn phân bón hoá chất NPK là nguồn bổ xung NH_4^+, NO_3^- cho nguồn nước.

b) Dạng tồn tại của amôni

Dạng tồn tại cân bằng của NH_4^+ trong nước thiên nhiên biểu diễn bằng phương trình:



$$\underset{\text{Dạng ion hòa tan}}{NH_4^+} \rightleftarrows \underset{\text{Dạng khí hòa tan}}{NH_3} + \underset{\text{Dạng ion hòa tan}}{H^+} \qquad (12\text{-}3)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng có thể viết:

$$\frac{C_{NH_3} . C_{H^+}}{C_{NH_4^+}} = K \qquad (12\text{-}4)$$

trong đó: K là hằng số cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ của nước.

- $t° = 20°C$ $\quad K = 10^{-9,25}$

- $t° = 40°C$ $\quad K = 10^{-8,21}$

- $t° = 20°C$ $\quad K = 10^{-7,03}$

Biết rằng $-lgC_{H+} = pH$. Vậy $C_{H^+} = 10^{-pH}$. Thay giá trị C_{H^+} vào (12-4) sẽ có:

$$\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = K.10^{pH} \tag{12-5}$$

Tương ứng sẽ có tỉ lệ nồng độ của khí NH_3 và nồng độ của ion NH_4^+ tại các nhiệt độ của nước là:

$$\left.\begin{aligned} t° = 20°C \quad & \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 10^{-9,25+pH} \\ t°=40°C \quad & \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 10^{-8,21+pH} \\ t°=20°C \quad & \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 10^{-7,03+pH} \end{aligned}\right\} \tag{12-6}$$

Như vậy trong nước khi trị số $pH \geq 7$ đun sôi nước đến 100°C với thời gian từ 3-5 phút thì toàn bộ lượng NH_4^+ hoà tan sẽ biến thành khí NH_3 và bay ra khỏi nước.

12.1.2. Các phương pháp khử amôni

a) Phương pháp hoá lý

Phương pháp này được dựa trên nguyên tắc giải hấp thụ amôniắc. Trong môi trường nước amôniắc tồn tại dưới dạng trung hoà NH_3 hoặc dưới dạng ion NH_4^+, tỉ lệ giữa chúng phụ thuộc vào pH và nhiệt độ của nước (12-6). Trong vùng pH cao ($pH \geq 11$) dạng tồn tại chủ yếu là NH_3 dễ bay hơi, vì vậy để khử NH_4^+ ra khỏi nước dùng biện pháp làm thoáng và phải nâng pH của nước nguồn đạt giá trị $pH = 10,5 \div 11$ để chuyển 99% NH_4^+ thành NH_3 dạng khí.

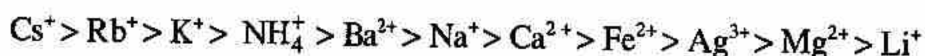
Quá trình giải hấp phụ tiến hành bằng cách nâng pH của nước nguồn bằng vôi hoặc xút, sau đó qua tháp làm thoáng để khử khí NH_3. Để tăng cường hiệu quả khử khí NH_3, có thể tăng nhiệt độ của nước làm tăng hệ số bốc hơi, giảm độ nhớt, giảm sức căng bề mặt của nước tạo điều kiện dễ dàng cho quá trình thay đổi bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha nước và khí. Ngoài ra nhiệt độ tăng còn làm vận tốc và số lượng ion NH_4^+ chuyển thành NH_3 tăng nhanh.

b) Phương pháp ôxi hoá

Một số chất có khả năng ôxi hoá cao như: clo và hợp chất của clo, ôzôn, permanganat đều có thể ôxi hoá amôniắc thành nitrit, nitrat, nitơ. Trừ clo còn các chất khác còn lại có hiệu quả ôxi hoá thấp. Vì vậy trong thực tế thường sử dụng clo và hợp chất của clo để khử amôniắc, phương pháp này được gọi là phương pháp clo hoá nước đến điểm đột biến được giới thiệu ở phần khử trùng nước bằng clo khi trong nước có amôniắc.

c) Phương pháp trao đổi ion

Trao đổi ion là phương pháp sử dụng trực tiếp các chất trao đổi ion để tách ion NH_4^+ ra khỏi nước. Trong nước, ngoài ion NH_4^+ chiếm tỉ lệ thấp so với các cation khác, còn có các cation hoá trị II (Ca^{2+}, Mg^{2+}...), các cationit hoá trị I (K^+, Na^+...) phần lớn các nhựa cationit có độ chọn lọc thấp đối với ion NH_4^+, nên khi trao đổi hiệu quả xử lý amôni không cao. Vì vậy để đạt được hiệu quả xử lý cao, thực tế cần phải lựa chọn được chất trao đổi ion có độ chọn lọc cao đối với ion NH_4^+. Zeolit là loại vật liệu trao đổi ion có độ chọn lọc cao, đáp ứng được yêu cầu trên. Zeolit có hai loại tự nhiên và nhân tạo, trong đó zeolit có clinoptiolite có công thức hoá học $Na_4K_4Al_{40}.24H_2O$ với độ lớn mao quản từ 3-8 A°, độ xốp là 34%, độ chọn lọc trao đổi của clinoptiolite đối với các cation tuân theo thứ tự.



$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Ag^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$$

Từ dãy chọn lọc này cho thấy hầu hết các cation có mặt trong nước tự nhiên như Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}... đều có tính chọn lọc kém hơn so với amôni.

Các loại zeolit có độ chọn lọc khá cao đối với ion NH_4^+. Dung lượng trao đổi của Clinoptiolite nằm trong khoảng 1-2,7 đl/kg tương ứng với 14 g NH_4/kg. Tuy nhiên dung lượng hoạt động của nó trong thực tế thường nhỏ hơn 50% của dung lượng tổng, thường là 1-7 g/kg do khi gần bão hoà amôni lại bị chiết ra ngoài dung dịch.

Trị số pH của nước nguồn của quá trình trao đổi amôni bằng zeolit nằm trong khoảng pH = 4 - 8 và tối ưu khi pH = 6. Bởi vì ở vùng pH thấp (pH < 4) các hạt lọc clinoptiolite giữ lại cả ion H^+ làm giảm hiệu quả khử NH_4^+, còn tại vùng pH cao (pH > 8) thì một phần NH_4^+ chuyển thành dạng trung hoà NH_3.

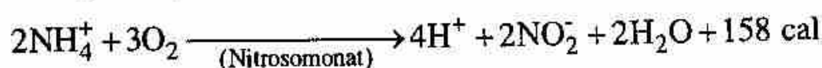
Để tái sinh Clinoptiolite dùng dung dịch muối NaCl có nồng độ 0,1 - 0,6M (6-36 g/l). Thời gian tái sinh phụ thuộc vào nồng độ muối và pH của dung dịch.

d) Phương pháp sinh học

Bản chất của phương pháp sinh học là nhờ quá trình hoạt động của nhóm vi khuẩn.

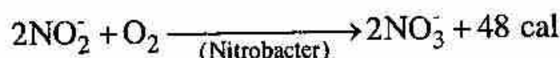
Nitrat hoá ôxi hoá NH_4^+ thành nitrit và sau đó thành nitrat. Quá trình gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn thứ nhất là giai đoạn ôxi hoá muối amon thành nitrit:



$$2NH_4^+ + 3O_2 \xrightarrow[\text{(Nitrosomonat)}]{} 4H^+ + 2NO_2^- + 2H_2O + 158 \text{ cal}$$

- Giai đoạn thứ hai là giai đoạn ôxi hoá tiếp nitrit thành nitrat:



$$2NO_2^- + O_2 \xrightarrow[\text{(Nitrobacter)}]{} 2NO_3^- + 48 \text{ cal}$$

Cả 2 quá trình trên phản ứng đều giải phóng năng lượng. Vi khuẩn Nitra hoá sẽ sử dụng năng lượng này để tiến hành phản ứng khử CO_2 tạo thành hợp chất hữu cơ, song song với các phản ứng ôxi hoá NH_4^+ và NO_2^-. Chất hữu cơ này cần thiết cho sự sống và phát triển của vi khuẩn.

Phương pháp này cần đảm bảo các điều kiện cần thiết sau:

- Cấp đủ lượng ôxi để ôxi hoá NH_4^+ thành NO_3^- (1 mg NH_4^+ cần 4,3 mg O_2 bằng cách thổi gió liên tục từ dưới lên).
- Có sẵn hoặc cấp thêm photpho tạo điều kiện cho vi khuẩn phát triển.
- Có đủ lượng cacbonat cấp cho vi khuẩn.
- Giá trị pH tối ưu là pH ≥ 7,5.
- Nhiệt độ môi trường t° ≥ 10°C.
- Vật liệu tiếp xúc nên chọn dạng hạt.
- Không có chất độc hại.
- Chỉ áp dụng khi đã khử hết sắt và cặn bẩn.

12.2. QUÁ TRÌNH KHỬ ARSEN

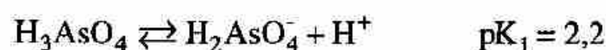
12.2.1. Các dạng tồn tại của arsen trong nước

Arsen là nguyên tố bán dẫn, tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau tồn tại dưới dạng hợp chất. Arsen kết hợp với các nguyên tố như ôxi, clo, sắt, lưu huỳnh tạo thành các hợp chất arsenic vô cơ dưới dạng khoáng vật: Reagal (AsS), arsenolite (As_2O_3)... Hợp chất của arsen kết hợp với cacbon và hiđrô gọi là hợp chất arsenic hữu cơ. Các hợp chất của arsen ở dạng vô cơ và hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên hoặc nhân tạo. Arsen thâm nhập vào nước do quá trình hoà tan, phong hoá từ đất đá, từ các nguồn thải công nghiệp hoặc lắng đọng từ khí quyển. Trong các nguồn nước thiên nhiên, arsen hoá trị III tồn tại trong nước ngầm, arsen hoá trị V có nhiều trong nước mặt.

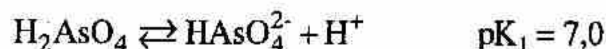
Arsen có tính độc hại đối với người và thâm nhập vào cơ thể con người qua đường tiêu hoá và hô hấp.

Phụ thuộc vào thế ôxi hoá khử của nguồn nước mà tỉ lệ giữa arsen (V) và arsen (III) có sự thay đổi. Nếu thế ôxi hoá khử của nước cao arsen tồn tại chủ yếu ở dạng hoá trị V và ngược lại, pH của nước cũng ảnh hưởng lớn đến dạng tồn tại của arsen.

Axit arsenic H_3AsO_4 là axit yếu có ba bậc phân ly với các hằng số phân ly tương ứng.



$$H_3AsO_4 \rightleftarrows H_2AsO_4^- + H^+ \qquad pK_1 = 2,2$$



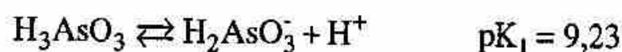
$$H_2AsO_4 \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H^+ \qquad pK_1 = 7,0$$



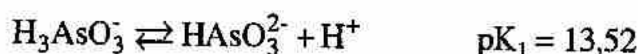
$$HAsO_4 \rightleftarrows AsO_4^{2-} + H^+ \qquad pK_1 = 11,5$$

Phụ thuộc vào pH của nước, tỉ lệ giữa $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{2-} cũng thay đổi theo, pH càng cao thành phần sau càng lớn. Khi pH = 7 tỉ lệ sẽ là: $HAsO_4^{2-}$ chiếm 50% và $H_2AsO_4^-$ chiếm 50%.

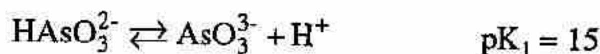
Axit arsenơ H_3AsO_3 cũng là axit yếu có 3 bậc phân ly:



$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H^+ \qquad pK_1 = 9,23$$

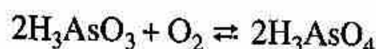


$$H_3AsO_3^- \rightleftarrows HAsO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_1 = 13,52$$



$$HAsO_3^{2-} \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H^+ \qquad pK_1 = 15$$

Trong nước arsen III tồn tại chủ yếu ở dạng trung hoà H_3AsO_3. Khi trong nước có ôxi hoà tan, arsen III bị ôxi hoá thành arsen V với pH = 7.



$$2H_3AsO_3 + O_2 \rightleftarrows 2H_3AsO_4$$

12.2.2. Các phương pháp xử lý arsen

a) Phương pháp kết tủa

Phương pháp kết tủa là sử dụng hoá chất để biến đổi hợp chất chứa arsen từ dạng hoà tan sang dạng kết tủa.

Arsenat AsO_4^{3-} có khả năng tạo thành một số hợp chất kết tủa có độ tan thấp như sắt arsenat $FeAsO_4$, canxi arsenat $Ca_3(AsO_4)_2$ hoặc mangan arsenat $MgAsO_4$. Các ion Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} thường gặp trong nước ngầm cũng cần được xử lý. Vì vậy khi loại bỏ sắt, mangan hay khử độ cứng của nước có thể loại bỏ được một phần arsen hoặc có thể bổ xung trực tiếp các yếu tố gây kết tủa từ ngoài vào.

Khi đưa Fe (III) chủ yếu là $FeCl_3$ vào nước, sắt arsenat $FeAsO_4$ hình thành rất nhanh khoảng 10 giây thành keo không tan. Tích số hoà tan của $FeAsO_4$ là $T = 10^{-20}$ (mol^2/l^2). Vì vậy nồng độ của arsen dư trong nước sau kết tủa theo tính toán chỉ là 0,0195μg/l.

Điều kiện pH tối ưu cho kết tủa arsen là pH = 5,5 - 8,5, trong môi trường kiềm song song với quá trình tạo sắt arsenat còn có các phản ứng cạnh tranh tạo ra $Fe(OH)_3$ và Fe_2O_3. Còn trong môi trường axit arsen ở dạng hợp chất trung hoà không tham gia phản

ứng kết tủa. Phản ứng tạo thành Mangan cũng có tiến trình tương tự. Kết tủa arsen dưới dạng sản phẩm không tan chỉ có thể thực hiện được với As (V), tức là trước đó cần ôxi hoá triệt để As (III) thành As (V). Sau khi kết tủa arsen nước được lọc hợp chất arsen dạng keo được giữ lại trong tầng lọc theo cơ chế hấp phụ trên vật liệu lọc.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đó là:

- Hoá trị của arsen: Nếu trong nước chứa nhiều As (III) thì hiệu suất xử lý bị giảm đi. Ôxi hoá As (III) thành As (V) sẽ làm tăng hiệu quả của quá trình loại bỏ arsen trong nước.

- Trị số của pH: Hiệu quả xử lý đạt tối đa tại giá trị pH làm cho các hợp chất khó tan nhất. Trị số pH này phụ thuộc vào nước nguồn và yêu cầu xử lý cụ thể.

- Sự có mặt của các tạp chất: Các tạp chất có thể ảnh hưởng tới quá trình xử lý. Ví dụ như muối sunfat làm chậm quá trình xử lý, trong khi đó muối sắt và canxi lại làm tăng hiệu quả xử lý.

Quá trình xử lý diễn ra theo các bước sau:

+ Hoà trộn hoá chất vào nước.

+ Hình thành chất kết tủa dạng rắn.

+ Tách chất kết tủa ra khỏi nước.

Chất kết tủa thường ở dạng bùn nhão, cần được xử lý ổn định hoặc hoá cứng trước khi thải loại.

b) Phương pháp hấp phụ

Trong quá trình hấp phụ, hợp chất chứa arsen ở dạng hoà tan được hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ.

Với các nguồn nước có độ khoáng cao, phương pháp hấp phụ tỏ ra có hiệu quả do tính tương tác đặc thù của hệ. Vật liệu hấp phụ được sử dụng là một số ôxit kim loại như: nhôm, sắt hay hỗn hợp các ôxit nói trên. Arsenat hấp phụ lên các vật liệu ôxit trên là theo cơ chế tạo ra phức chất trên bề mặt chất rắn. Trước khi tạo ra liên kết hoá học chúng được hấp phụ và là giai đọan chậm nhất của quá trình.

Nhôm ôxit là chất hấp phụ arsen được sử dụng rộng rãi, ở dạng hạt có kích thước d = 0,3 ÷ 0,6mm. Nhôm ôxit có tính năng chọn lọc cao đối với các anion theo:



$$OH^- > H_2AsO_4 > Si(OH)_3O > F^- > HAsO_3 > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > HCO_3^{2-} > Cl^-$$

Nhôm ôxit có diện tích bề mặt cao sẽ thuận lợi cho quá trình hấp phụ. Tuy vậy dung lượng hấp phụ của nhôm ôxit không cao chỉ đạt 1,6 mg/g tại pH = 6.

Sắt ôxit cũng được sử dụng làm chất hấp phụ arsen, chất hấp phụ từ sắt có thể dùng nhiều dạng: Sắt hydrôxit, hoặc quặng sắt limonit (đá ong). Khả năng hấp phụ của hệ kém đối với As (III) riêng quặng limonit có dung lượng hấp phụ khoảng 0,9 mg/g đối với As (V) và 0,5 mg/g đối với As (III).

Mangan điôxit cũng có khả năng hấp phụ arsen, có thể trực tiếp ôxi hoá As (III) thành As (V) ngay trong lớp hấp phụ mà không cần tới ôxi hoà tan.

Do có nhiều chất có thể sử dụng làm chất hấp phụ arsen mà những chất này có sẵn trong nước ngầm (Fe, Mn) hoặc các hoá chất dùng để xử lý nước (phèn) nên có thể tận dụng các yếu tố nói trên để xử lý arsen đồng thời với loại bỏ các thành phần đó.

Dung dịch tái sinh nhôm ôxit bão hoà arsen là kiềm và axit. Đầu tiên là dùng dung dịch axit 4%, sau đó trung hoà lại với axit sunfuric 2%.

Trong quá trình hấp phụ các yếu tố ảnh hưởng đó là:

- Sự có mặt của các tạp chất: Các tạp chất hữu cơ, chất khoáng đặc biệt khi có mặt sunfat làm giảm hiệu quả xử lý.
- Hoá trị của arsen: Quá trình hấp phụ hiệu quả cao đối với As (V).
- Vận tốc dòng chảy tỉ lệ nghịch với hiệu quả xử lý.
- Độ pH tối ưu cho quá trình hấp phụ pH = 6.

c) Phương pháp trao đổi ion

Trao đổi ion là một quá trình hoá lý trong đó ion được hút bằng lực hút tĩnh điện lên bề mặt chất rắn. Quá trình xảy ra trong dung dịch, theo đó các hợp chất chứa arsen trao đổi ion và được giữ lại trên khối vật liệu tổng hợp.

Vật liệu dùng để trao đổi ion có thể là các nhóm axit mạnh, axit yếu và bazơ mạnh, bazơ yếu. Nước được cho chảy qua lớp vật liệu trao đổi ion. Quá trình trao đổi ion làm giảm pH của nước.

Nếu nguồn nước chứa arsen có độ khoáng thấp (< 500 mg/l) và lượng sunfat nhỏ (< 25 mg/l) có thể sử dụng phương pháp trao đổi ion để xử lý arsen. Phải ôxi hoá As (III) thành As (V) trước khi trao đổi nhưng không cần thiết phải điều chỉnh pH. Nước sau khi làm trong và ôxi hoá được chảy qua lớp vật liệu anionit mạnh dạng Cl^-. Tái sinh được thực hiện bằng dung dịch muối NaCl với nồng độ 3,5%. Các anionit khác nhau ít ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý arsen.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khử arsen bằng phương pháp trao đổi ion là:

- Sự có mặt của các tạp chất hữu cơ, chất khoáng, silic... đều làm giảm hiệu quả xử lý.
- Sự có mặt của Fe (III) sẽ kết hợp với As, làm giảm lượng As trong nước.
- As (III) hầu như không được hấp phụ.
- Tuỳ thuộc vào vật liệu trao đổi ion điều chỉnh pH hợp lý.

12.3. QUÁ TRÌNH KHỬ FLUOR VÀ FLUORUA HOÁ NƯỚC

12.3.1. Khái niệm chung

Cơ thể người cần một lượng fluor nhỏ, Fl có trong thành phần xương và men răng dưới dạng $Ca_5F(PO_4)_3$. Nhưng nếu hàm lượng Fl trong nước lớn thì có hại đến cơ thể

như men răng bị phá huỷ, tăng độ giòn của xương. Ngược lại nếu trong nước hàm lượng fluor nhỏ hoặc không có, răng sẽ bị sâu.

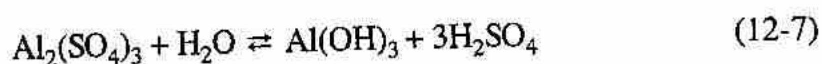
Nước mặt chứa một lượng ion F^- không lớn lắm khoảng 0,1 mg/l còn trong nước ngầm nồng độ ion F^- cao có thể đến 6 - 10 mg/l. Florua có trong cơ thể người chính là do qua nước.

Theo tiêu chuẩn hàm lượng fluor tốt nhất không ảnh hưởng đến sức khoẻ con người nằm trong giới hạn từ 0,7 ÷ 1,5 mg/l. Nước có hàm lượng fluor lớn hơn tiêu chuẩn phải tiến hành khử fluor, ngược lại nếu hàm lượng fluor nhỏ hơn tiêu chuẩn thì phải fluor hoá.

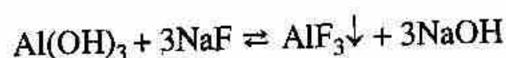
12.3.2. Quá trình khử fluor

a) Khử fluor bằng phương pháp hoá học

- Dùng muối nhôm $Al_2(SO_4)_3$, ngoài tác dụng keo tụ các cặn bẩn trong nước, $Al_2(SO_4)_3$ tác dụng với fluor thành AlF_3 ít hoà tan, chất này lắng xuống cùng $Al(OH)_3$. Quá trình này diễn ra:



$$Al_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \qquad (12\text{-}7)$$

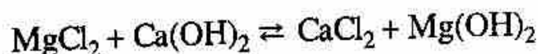


$$Al(OH)_3 + 3NaF \rightleftarrows AlF_3\downarrow + 3NaOH$$

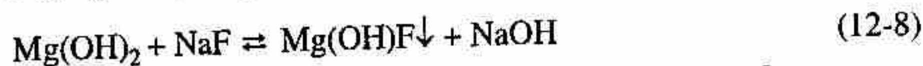
Lượng $Al_2(SO_4)_3$ cần thiết để khử Fl của nước phụ thuộc vào môi trường phản ứng. Với môi trường trung tính lượng $Al_2(SO_4)_3$ tiêu hao lớn gấp 30 - 40 lần so với môi trường axit có pH = 4,3 - 4,8, vì vậy cần phải axit hoá sơ bộ nước, sau khi khử fluor lại kiềm hoá. Quá trình làm sạch sẽ phức tạp nhưng đạt được yêu cầu.

- Dùng muối magiê bằng cách cho vôi vào nước làm tăng độ kiềm của nước, giá trị pH của nước phải đạt pH = 10,2 - 10,3.

Trong điều kiện này phương trình phản ứng sẽ là:



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Mg(OH)_2$$



$$Mg(OH)_2 + NaF \rightleftarrows Mg(OH)F\downarrow + NaOH \qquad (12\text{-}8)$$

Phương pháp này có thể làm giảm nồng độ fluor từ 5 đến 1 mg/l. Có thể tính lượng magiê theo công thức:

$$G_{Mg} = \left[2(C_F - 1) - C^0_{Mg}\right].e \qquad (mg/l) \qquad (12\text{-}9)$$

trong đó:

G_{Mg} - lượng muối magiê cần thiết để khử fluor (mg/l);

C_F - nồng độ fluor có trong nước nguồn;

C^0_{Mg} - độ cứng magiê;

e - đương lượng của muối magiê;

1 - nồng độ fluor tiêu chuẩn.

- Dùng photphat canxi $Ca_3(PO_4)_2$ (tricanxiphotphat). Khi đó trong nước nguồn luôn có muối $Ca(HCO_3)_2$ vì vậy mà flour tác dụng với các chất trên tạo thành hợp chất ít tan. Phản ứng diễn ra:



$$3Ca_3(PO_4)_2 + NaF + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow [Ca_9(PO)_6Ca]F_2\downarrow + 2NaHCO_3 \quad (12\text{-}10)$$

Tricanxi photphat được chế tạo từ vôi và axit photphoric hoặc dùng tricanxi photphat có nguồn gốc tự nhiên như tro xương súc vật nghiền thành bột.

Phản ứng trên xảy ra tốt ở môi trường axit yếu khi hàm lượng fluor trong nước lớn hơn 10 mg/l. Để khử 1 mg fluor cần từ 23 - 30 mg $Ca_3(PO_4)_2$.

b) Khử fluor bằng phương pháp hấp phụ

Để khử fluor ra khỏi nước có thể dùng chất trao đổi anion kiềm mạnh để làm chất hấp phụ. Trong thực tế người ta hay dùng: than hoạt tính, ôxit nhôm hoạt tính hoặc magiê hiđrôxit.

Trong các chất này ôxit nhôm hoạt tính (Al_2O_3) là tốt nhất. Ôxit nhôm sẽ làm lớp vật liệu lọc cho bể lọc khử fluor, trước khi chất vào bể lọc tiến hành nung nóng đến 800°C trong 3 giờ, sau đó để nguội và ngâm ướt trong dung dịch Na_2CO_3 nồng độ 15%, sau đó lại sấy khô ở nhiệt độ 800°C, thời gian là 30 phút, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ (Al_2O_3) là 2m.

Để hoàn nguyên chất hấp phụ dùng dung dịch NaOH nồng độ 2%. Sau đó trung hoà lượng kiềm dư bằng dung dịch axit HCl nồng độ 0,5%. Dung lượng làm việc là 1,25kg fluor cho $1m^3$ chất hấp phụ.

12.3.3. Quá trình fluor hoá

Fluor hoá nước là cho vào nước những muối có chứa ion Fl^- có thể dùng các chất sau:

- Natri fluorua: NaF
- Axit hexa fluorosilicic: H_2SiF_6
- Hexa fluorosilicat amôn: $(NH_4)_2SiF_6$.
- Sunfat fluoro nhôm: $Al.F.SO_4.H_2O$.

Khi cho các chất này vào nước, cần phải quan sát theo dõi cẩn thận, liều lượng cho vào để tránh việc tăng nồng độ fluor vượt quá giới hạn cho phép.

Lượng fluor cho vào nước để fluor hoá nước trong từng trường hợp phải được xác định bằng thực nghiệm hoặc có thể xác định theo công thức:

$$P_F = \left[n.C_F - C_{F_0}\right]\frac{100}{K}.\frac{100}{C} \quad (mg/l) \qquad (12\text{-}11)$$

trong đó: P_F - liều lượng fluor cần thiết để fluor hoá nước (mg/l);

C_F - hàm lượng fluor cho phép trong nước (mg/l);

C_F^0 - hàm lượng fluor có trong nước nguồn (mg/l);

K - hàm lượng fluor có trong chất sử dụng tính theo sản phẩm tinh khiết (%);

C - hàm lượng hoá chất chứa fluor trong sản phẩm thị trường (%).

Các hoá chất này được định lượng vào nước dưới dạng dung dịch hoặc dạng khô.

12.4. QUÁ TRÌNH KHỬ CÁC CHẤT KHÍ

12.4.1. Khái niệm

Các chất khí hoà tan trong nước có các nguồn gốc khác nhau, đồng thời cũng có nhiều ảnh hưởng đến quá trình xử lý và quá trình sử dụng nước. Khi hàm lượng cacbonic trong nước cao, nước có tính không ổn định gây ra sự xâm thực đối với bê tông, ngoài ra khí CO_2 còn ngăn cản quá trình ôxi hoá sắt và mangan trong nước. Nước có chứa đihiđrô sunfua sẽ có mùi vị khó chịu gây ăn mòn kim loại... Vì vậy trong kỹ thuật xử lý nước cần phải khử các chất khí gây hại.

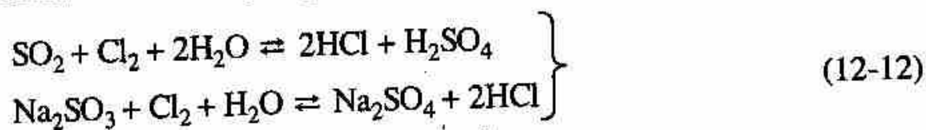
Khử các chất khí trong nước là quá trình tách các khí hoà tan ra khỏi nước. Quá trình khử khí có thể thực hiện bằng phương pháp hoá học, phương pháp lý học, hoặc phương pháp hoá lý.

12.4.2. Các phương pháp khử khí

a) Phương pháp hoá học

Là phương pháp cho thêm vào nước những chất kết hợp được với các chất khí cần khử.

- Để khử clo ra khỏi nước có thể dùng SO_2, Na_2SO_3, NH_3... Phản ứng xảy ra như sau:



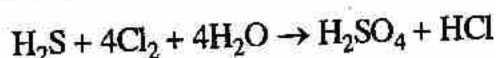
$$\left.\begin{aligned} SO_2 + Cl_2 + 2H_2O &\rightleftarrows 2HCl + H_2SO_4 \\ Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O &\rightleftarrows Na_2SO_4 + 2HCl \end{aligned}\right\} \qquad (12\text{-}12)$$

- Để khử ôxi sử dụng Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$... phản ứng xảy ra:



$$\left.\begin{aligned} 2Na_2SO_3 + O_2 &\rightleftarrows 2Na_2SO_4 \\ Na_2S_2O_3 + O_2 &\rightleftarrows Na_2SO_4 \end{aligned}\right\} \qquad (12\text{-}13)$$

- Để khử hoàn toàn đihiđrôsunfua trong nước bằng cách clo hoá:



$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

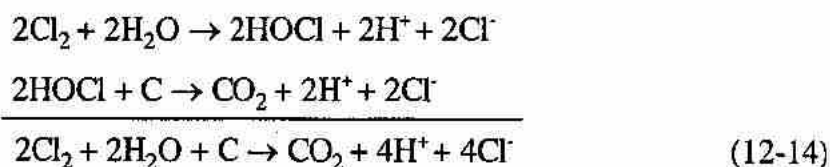
Các chất khử khí là những chất có khả năng kết hợp với các chất khí tạo ra các chất không độc hại hoặc các muối khó hoà tan. Việc xác định liều lượng chất khử khí bằng thực nghiệm hoặc tính toán nếu biết nồng độ khí trong nước.

Khử khí bằng phương pháp hoá học, cần phải kiểm tra nước đã xử lý vì lượng chất khử khí thừa ra sẽ làm thay đổi tính chất của nước.

b) Phương pháp hoá lý

Thực chất của phương pháp này là lọc nước qua một lớp vật liệu lọc có khả năng tác dụng hoá học với các chất khí có ở trong nước và những chất được tạo thành được giữ luôn ở trong lớp vật liệu lọc.

Để khử clo dùng than thường hay than không phải là than hoạt tính để lọc. Phản ứng xảy ra:



$$2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOCl + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$2HOCl + C \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$2Cl_2 + 2H_2O + C \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4Cl^- \qquad (12\text{-}14)$$

Vận tốc của phản ứng xảy ra chậm, vì vậy khi lọc ở những lớp lọc đầu nồng độ clo lớn chỉ một lượng nhỏ clo tự do được kết hợp. Ở những lớp sau nồng độ clo giảm đi và một phần clo lại bị kết hợp. Cứ như vậy qua mỗi lớp thì nồng độ clo trong nước lại giảm đi.

Chiều cao lớp vật liệu lọc có thể xác định:

$$H = K.\sqrt{W}.\lg\frac{C}{C_x} \quad \text{(cm)} \qquad (12\text{-}15)$$

trong đó:

H - chiều cao lớp vật liệu lọc (cm);

W - cường độ lọc (ml/cm^2. phút);

C - nồng độ ban đầu của các chất khí trong nước (mg/l);

K - hệ số tỉ lệ;

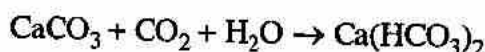
C_x - nồng độ các chất khí ở chiều cao xác định (mg/l).

Thực tế chiều cao lớp vật liệu lọc lấy tăng từ 2-3 lần so với tính toán.

Trong quá trình khử clo bằng than, còn xảy ra hiện tượng hấp phụ. Axit HCl và các hạt keo bị hấp phụ trên bề mặt than làm cho các hạt than bị bao phủ một lớp chất bị hấp phụ ngăn cản quá trình phản ứng giữa clo và than làm giảm khả năng lọc của than. Để khôi phục khả năng làm việc của than phải đem rửa vật liệu lọc bằng nước sạch, bằng dung dịch khử clo, rồi lọc bằng nước sạch để pepti hoá các chất bị hấp phụ.

Đối với nước có độ đục cao không nên dùng than hoạt tính vì quá trình hấp phụ cùng xảy ra với quá trình khử khí.

Để tách khí CO_2 xâm thực trong nước bằng cách lọc qua lớp vật liệu lọc bột đá. Phản ứng xảy ra:



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

c) Phương pháp lý học

Cơ sở của phương pháp lý học để khử khí trong nước là dùng định luật Henri - Đanton.

- Độ hoà tan của chất khí giảm khi áp suất riêng phần của khí trên dung dịch giảm.
- Độ hoà tan của chất khí giảm khi nhiệt độ tăng.

Thời gian chuyển khí từ nước vào không khí được xác định:

$$T = \frac{V.(\lg C_0 - \lg C)}{S.\beta.\lg e} \quad \text{(phút)} \qquad (12\text{-}16)$$

trong đó:

T - thời gian chuyển khí từ nước vào không khí (phút);

V - thể tích nước (m^3);

C_0 - nồng độ chất khí ban đầu ở trong nước với t° = 0°C và p = 760mmHg (g/cm^3);

C - nồng độ chất khí cùng ở trong nước tại thời điểm T và cùng điều kiện như trên (g/cm^3);

e - cơ số logarit tự nhiên;

S - bề mặt tiếp xúc giữa pha lỏng và pha khí (m^2);

β - hệ số khử hấp phụ (là vận tốc tách khí hấp phụ ra khỏi chất lỏng) phụ thuộc vào cường độ trộn, nhiệt độ và nồng độ khí hoà tan trong nước.

Khi cường độ trộn, nhiệt độ tăng thì hệ số β tăng. Nồng độ khí hoà tan chỉ ảnh hưởng đến β khi có tác dụng hoá học giữa khí hoà tan và nước.

Ở nhiệt độ t° = 20°C đối với:

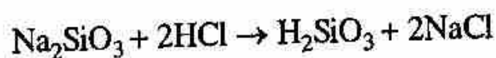
H_2, O_2:	β = 1,00
H_2S:	β = 0,070
NH_3:	β = 0,150
CO_2:	β = 0,153

Để khử khí bằng phương pháp lý học thường dùng tháp làm thoáng hoặc phun vào chân không. Quá trình làm thoáng đạt hiệu quả cao với giá trị pH thấp, trong quá trình làm thoáng ngoài trời, khí H_2S cũng tách ra khỏi nước.

12.5. QUÁ TRÌNH KHỬ SILIC

Trong nước thiên nhiên thường có các hợp chất của axit silic, phụ thuộc vào pH của nước các hợp chất của axit silic có thể tồn tại ở dạng keo hay dạng ion hoà tan.

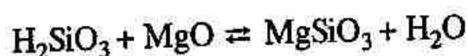
Có thể tách các hợp chất của axit silic ra khỏi nước nhờ quá trình axit hoá bằng axit HCl hoặc axit H_2SO_4:



$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3 + 2NaCl$$

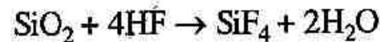
Sau đó làm đông tụ dung dịch keo H_2SiO_3 bằng aluminat natri $NaAlO_3$. Dùng phương pháp này thì cần phải kiểm tra cẩn thận liều lượng axit cho vào vì chỉ một lượng nhỏ cũng đủ làm ăn mòn thiết bị.

Một phần axit silic được tách ra ở dạng muối khó hoà tan như $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ khi làm mềm nước bằng phương pháp vôi-sôđa. Axit silic H_2SiO_3 cũng được tách ra nhờ chất đông tụ hỗn hợp. Ngoài ra còn có phương pháp tách H_2SiO_3 ra khỏi nước bằng magiê, phương pháp này dựa trên khả năng hút H_2SiO_3 trong nước của đôlômít magiê. Đặc biệt khi đốt nóng, quá trình xảy ra rất tốt và giảm được lượng hoá chất.

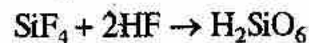


$$H_2SiO_3 + MgO \rightleftharpoons MgSiO_3 + H_2O$$

Để tách hoàn toàn H_2SiO_3 ra khỏi nước bằng cách lọc nước qua chất trao đổi ion kiềm mạnh, kết hợp với axit hóa bằng axit HF:

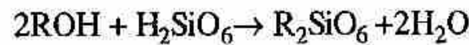


$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$



$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiO_6$$

Axit H_2SiO_6 là axit mạnh dễ bị trao đổi với anion kiềm:



$$2ROH + H_2SiO_6 \rightarrow R_2SiO_6 + 2H_2O$$

12.6. QUÁ TRÌNH LÀM NGỌT NƯỚC

12.6.1. Khái niệm

Quá trình tách muối hoà tan ra khỏi nước được gọi là quá trình khử muối hoặc quá trình làm ngọt nước.

Khi khử muối thì hầu hết các muối đều bị tách ra, khi làm ngọt thì nồng độ muối còn lại...

Để tách muối ra khỏi nước có các phương pháp sau:

- Phương pháp chưng cất.
- Phương pháp điện hoá.
- Phương pháp trao đổi ion.
- Phương pháp lọc qua màng bán thấm.
- Phương pháp chiết ly.

Khi lựa chọn phương pháp khử muối hay làm ngọt nước phải dựa vào các thông số kỹ thuật và kinh tế như: Hàm lượng muối của nước nguồn, công suất thiết kế của trạm, giá thành nhiên liệu, giá thành điện năng và giá thành hoá chất.

12.6.2. Các phương pháp làm ngọt nước

a) Phương pháp chưng cất

Chưng cất là đun nước cho sôi rồi cho hơi nước đi qua bộ phận làm lạnh, hơi nước ngưng tụ rồi cho vào bể chứa. Phương pháp này giải phóng được tất cả các chất không bay hơi trong nước và một phần nhỏ muối hoà tan, khi tăng nhiệt độ thì muối này sẽ tan trước.

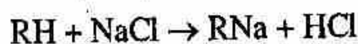
b) Phương pháp điện hóa

Phương pháp này dựa trên cơ sở hiện tượng điện thẩm và điện chuyển. Các muối trong nước bị điện ly khi có dòng điện đi qua dung dịch, khi đó ở anôt xảy ra quá trình ôxi hoá các anion (ion âm) và ở catôt xảy ra quá trình khử các cation (ion dương). Giữa catôt và anôt được ngăn bằng 2 màng bán thấm: màng bán thấm catôt và màng bán thấm anôt. Khi cho nước cần làm sạch vào giữa, dòng điện đi qua thì cation đi qua màng bán thấm vào vùng catôt, còn các anion đi qua màng bán thấm vào vùng anôt. Sự khuếch tán ngược lại khó khăn do tính chất của màng bán thấm và nước được làm ngọt.

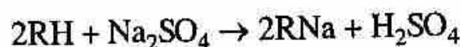
c) Phương pháp trao đổi ion

Khử muối của nước bằng phương pháp trao đổi ion bằng cách là lọc nước qua bể lọc với vật liệu lọc H- cationit và OH - anionit.

Khi lọc nước qua bể lọc H - cationit, các cation của muối hoà tan trong nước sẽ trao đổi với các ion H^+ của các hạt cationit, sẽ tạo thành các axit tương ứng:

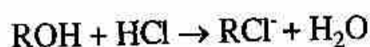


$$RH + NaCl \rightarrow RNa + HCl$$

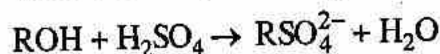


$$2RH + Na_2SO_4 \rightarrow 2RNa + H_2SO_4$$

Tiếp tục nước đã được khử cation ở bể H - cationit qua bể OH - anionit sẽ hấp phụ từ nước các anion của axit mạnh như Cl^-, SO_4^{2-} và kết quả nước đã được khử muối:



$$ROH + HCl \rightarrow RCl^- + H_2O$$

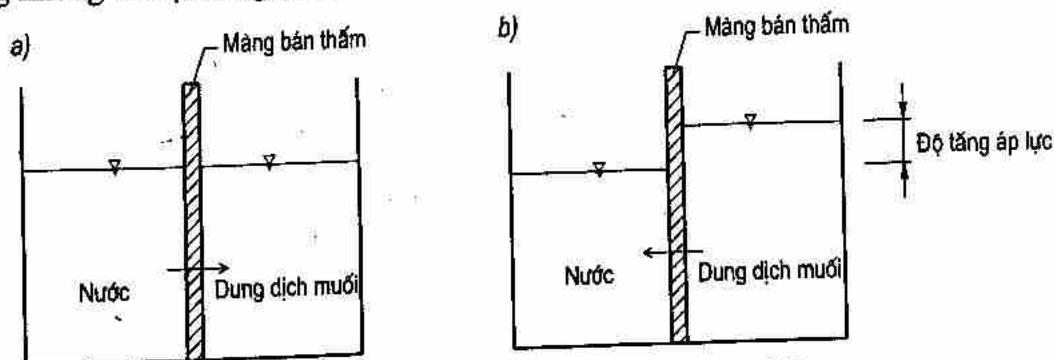


$$ROH + H_2SO_4 \rightarrow RSO_4^{2-} + H_2O$$

Hoàn nguyên chất trao đổi cation - H bằng dung dịch H_2SO_4 nồng độ 1 - 1,5% hoặc dung dịch HCl 3 - 7%. Hoàn nguyên chất trao đổi anion - OH bằng dung dịch NaOH nồng độ 4 - 5% hoặc Na_2CO_3.

d) Phương pháp thẩm thấu ngược (RO)

Bản chất của phương pháp thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis - RO) là: lọc nước qua màng bán thấm đặc biệt bằng axetyl xenlulô. Màng chỉ cho nước đi qua còn các ion của muối hoà tan trong nước giữ lại. Để lọc được nước qua màng này phải tạo ra áp lực dư ngược với hướng chuyển động của nước bằng thẩm thấu, nghĩa là tạo ra áp lực dư trong nước nguồn cao hơn áp lực thẩm thấu của nước qua màng, để nước đã được lọc qua màng không trở lại dung dịch muối do quá trình thẩm thấu.



Hình 12-1: *Quá trình thẩm thấu ngược RO*

a) Thẩm thấu tự nhiên; b) Thẩm thấu ngược.

12.7. KHỬ CÁC CHẤT PHÓNG XẠ

Các nguồn nước trong thiên nhiên, có thể chứa một hàm lượng các chất phóng xạ tự nhiên hay nhân tạo. Nước có các chất phóng xạ có nguồn gốc tự nhiên là do chảy qua những nơi có chất phóng xạ. Còn nước có các chất phóng xạ nguồn gốc nhân tạo là do nước thải công nghiệp, cơ sở y tế có thiết bị phóng xạ hoặc do thử vũ khí hạt nhân.

Để làm sạch nước khỏi chất phóng xạ có hai phương pháp:

- Giữ nước trong thời gian đủ lâu trước khi dùng để phá huỷ các chất đồng phân.

- Tách các chất phóng xạ ở dạng huyền phù hay hoà tan ra khỏi nước bằng cách: chưng cất, lắng, lọc, ngưng tụ, hấp phụ, trao đổi ion hoặc phối hợp các cách trên.

Nếu chất phóng xạ ở dạng huyền phù có thể tách ra bằng phương pháp lắng, lọc. Trong bể lọc chậm chất phóng xạ dạng huyền phù được giữ lại ở màng vi sinh vật, đối với bể lọc nhanh chỉ giữ được phần nhỏ chất phóng xạ, vì cát thạch anh khả năng hấp phụ không cao.

Các chất phóng xạ dạng hạt mịn tách ra khỏi nước bằng quá trình keo tụ. Việc chọn chất keo tụ và liều lượng chất keo tụ được xác định bằng thí nghiệm. Thực tế lượng chất keo tụ được lấy lớn hơn liều lượng được xác định.

Để tạo bông cặn của quá trình keo tụ đạt hiệu quả cao phải kiềm hoá nước, tăng nồng độ các cấu tử có sẵn bằng cách cho thêm vào nước những đồng vị không phóng xạ phù hợp. Chất keo tụ được dùng là $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, Na_3PO_4, Na_2SiO_3... chất điện ly đa bậc.

Các kim loại Al, Zn, Cu có tính hấp phụ các sản phẩm phóng xạ phân hủy. Khi dùng các kim loại trên để làm vật liệu lọc sẽ giữ được 80-85% chất phóng xạ. Hoàn nguyên lớp vật liệu lọc bằng dung dịch HCl.

Một vài chất đồng vị phóng xạ: ^{89}Cr, ^{140}Ba,, ^{140}La, ^{115}Cd... có thể tách ra khi làm mềm nước bằng phương pháp vôi -sôđa, để đạt việc đó cần phải tăng cường liều lượng chất làm mềm.

12.8. KHỬ MÙI VÀ VỊ CỦA NƯỚC

Nước có mùi vị là do quá trình sinh sống, hoạt động của vi sinh vật và rong tảo gây nên. Để khử mùi vị có thể dùng phương pháp clo hoá và ôzôn hoá, nếu liều lượng chất ôxi hoá không đủ thì không những không giảm được mùi vị có trong nước mà còn tăng thêm nữa. Bởi vì chất ôxi hoá làm chết các vi sinh vật, giải phóng ra những chất gây mùi vị cho nước, do đó cần phải tăng liều lượng clo đủ để ôxi hoá tiếp các chất này. Trong trường hợp thế ôxi hoá của clo không đủ để ôxi hoá các chất khó ôxi hoá sẽ gây ra mùi bùn trong nước hoặc trong nước có phenol, clo sẽ kết hợp với phenol thành clophenol có mùi khó chịu. Vì vậy khi dùng clo để khử mùi vị của nước, liều lượng clo phải xác định bằng thực nghiệm.

Khi clo hoá không đạt kết quả cao hoặc làm cho nước có mùi, trong trường hợp này áp dụng phương pháp kết hợp đó là: clo và permanganat kali ($KMnO_4$), phương pháp này cho kết quả tốt và tiết kiệm được hoá chất. Bởi vì $KMnO_4$ là chất ôxi hoá khi khử các chất gây ra mùi, vị của nước cho hiệu quả tốt nhất.

Khi lọc nước qua lớp vật liệu lọc là than hoạt tính ở dạng hạt hoặc cho vào nước than hoạt tính dạng bột. Sẽ khử được các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên hay nhân tạo, hoà tan trong nước. Bởi vì các hợp chất hữu cơ này là nguyên nhân gây ra mùi vị của nước.

Chương 13

THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA NƯỚC THẢI

13.1. NGUỒN GỐC VÀ PHÂN LOẠI NƯỚC THẢI

Nước cấp sau khi sử dụng vào mục đích sinh hoạt, sản xuất, nước mưa chảy trên bề mặt... bị nhiễm bẩn trở thành nước thải chứa nhiều hợp chất vô cơ, hữu cơ dễ bị phân huỷ, thối rữa và chứa nhiều vi sinh vật gây bệnh và truyền bệnh. Vì vậy nước thải là nước đã qua sử dụng cho các nhu cầu khác nhau có lẫn thêm các chất bẩn, làm thay đổi tính chất hoá học, lý học và sinh học so với ban đầu.

Nước thải gồm các loại sau:

- Nước thải sinh hoạt là nước đã được sử dụng cho mục đích ăn uống, sinh hoạt như tắm, rửa, vệ sinh nhà cửa, chữa bệnh... của các khu dân cư, công trình công cộng, cơ sở dịch vụ... Vì vậy nước thải sinh hoạt được hình thành trong quá trình sinh hoạt của con người.

- Nước thải công nghiệp: là nước đã qua sử dụng trong quá trình sản xuất và được thải ra từ các nhà máy, xí nghiệp.

- Nước mưa: là nước chảy tràn trên bề mặt từ các khu dân cư, các khu công nghiệp của khu vực, cuốn trôi các chất bẩn trên bề mặt và khi chảy vào sông hồ sẽ gây nhiễm bẩn thuỷ vực.

13.2. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA NƯỚC THẢI

13.2.1. Đặc điểm của nước thải

Nước thải sinh hoạt có thành phần rất phức tạp trong đó hàm lượng chất hữu cơ chiếm tỉ lệ lớn. Thành phần và tính chất của nước thải phụ thuộc vào điều kiện xã hội, điều kiện tự nhiên, tập quán sinh hoạt của người dân của từng vùng. Vì vậy chất bẩn có trong nước thải thay đổi theo không gian và thời gian.

Để thuận lợi, thành phần và tính chất của nước thải sinh hoạt được quy ước là ổn định. Còn thành phần và tính chất của nước thải công nghiệp phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: công nghệ sản xuất, nguyên liệu sản xuất, nên thành phần và tính chất cũng rất đa dạng.

Do sự khác nhau về số lượng, về thành phần của nước thải, vì vậy phương pháp làm sạch cũng đòi hỏi khác nhau. Khi lựa chọn tính toán công trình xử lý chung cho nước

thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp, phải căn cứ vào thành phần chất bẩn của nước thải sinh hoạt hoặc căn cứ theo tiêu chuẩn cho phép xả nước thải sản xuất vào hệ thống thoát nước chung hoặc xả ra môi trường xung quanh. Như vậy phần chất bẩn của nước thải công nghiệp phải được giữ lại và xử lý tại các công trình xử lý cục bộ tại các nhà máy, xí nghiệp.

13.2.1.1. Đặc tính về lý học

Căn cứ vào kích thước của các chất bẩn có trong nước thải, các chất bẩn được chia thành:

- Các chất không hoà tan ở dạng lơ lửng, có kích thước hạt lớn hơn 10^{-4}mm có thể ở dạng huyền phù hay nhũ tương.

- Các tạp chất ở dạng keo, có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 10^{-4}-1 0^{-6}mm.

- Các chất hoà tan có kích thước nhỏ hơn 10^{-6}mm có thể ở dạng phân tử hoặc dạng ion.

Nước thải thường có mùi hôi thối khó chịu do khi vận chuyển trong đường ống sau 2 - 6 giờ xuất hiện khí sunfua hiđrô.

Nồng độ các chất bẩn trong nước thải có thể đậm đặc hoặc loãng tuỳ thuộc vào tiêu chuẩn dùng nước sinh hoạt và lượng nước thải công nghiệp hoà lẫn vào.

13.2.1.2. Đặc tính về hoá học

Các chất bẩn trong nước thải về thành phần hoá học ở các dạng vô cơ và hữu cơ. Các chất vô cơ tồn tại dưới dạng ion nồng độ dao động từ 300 - 3000 mg/l bao gồm Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-} ... Các chất hữu cơ có trong nước thải với nồng độ trong khoảng 100 - 500 mg/l theo trọng lượng chất khô, các chất hữu cơ trong nước thải bao gồm ba nhóm chính: prôtêin, hyđrôcacbon và chất béo, có xuất xứ từ thực vật và động vật. Prôtêin là hợp chất hữu cơ chứa nitơ bao gồm các axit amin là nguồn dinh dưỡng chính cho vi sinh vật. Hyđrôcacbon và chất béo là hợp chất hữu cơ chứa cacbon bao gồm: tinh bột, đường, xenlulo, trong đó tinh bột, đường rất dễ bị phân huỷ do vi sinh vật còn xenlulo, mỡ bị phân huỷ rất chậm. Trong nước thải khoảng 20 - 40% lượng chất hữu cơ không bị phân huỷ bởi vi sinh vật.

13.2.1.3. Đặc tính về sinh học

Nước thải không những chứa các hợp chất vô cơ, hữu cơ mà còn chứa rất nhiều vi sinh vật với số lượng từ 10^5-10^6 tế bào trong 1ml. Trong quá trình sống và phát triển các vi sinh vật thường xuyên làm thay đổi thế năng ôxi hoá của nước thải. Ở đây vai trò chính là những vi sinh vật sử dụng chất hữu cơ. Trong quá trình trao đổi chất, chúng phân huỷ các chất hữu cơ để nhận năng lượng cần thiết.

Vi sinh vật trong nước thải bao gồm nhiều loại: vi khuẩn, siêu vi khuẩn, nấm, nguyên sinh động vật, trong đó thức ăn chính của nguyên sinh động vật là vi khuẩn, vì vậy nguyên sinh động vật là chất chỉ thị quan trọng để đánh giá hiệu quả xử lý của các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học.

13.2.2. Một số chỉ tiêu đặc trưng của nước thải

13.2.2.1. Hàm lượng chất rắn

Chất rắn là thành phần lý học đặc trưng nhất của nước thải, tổng các chất rắn trong nước thải (Total Solids - TS) bao gồm:

- Tổng các chất rắn hoà tan (Total Dissolved Solids - TDS)
- Tổng các chất rắn lơ lửng (Total Suspended Slids - TSS).

Các chất rắn lơ lửng được giữ lại trên giấy lọc tiêu chuẩn có kích thước lỗ là 1,2μm. Trong nước thải sinh hoạt cặn lơ lửng chứa khoảng 70% cặn hữu cơ và 30% cặn vô cơ. Các chất lọt qua giấy lọc là cặn hoà tan và keo, trong đó cặn hoà tan chiếm 90%, còn lại keo chiếm 10%. Trong cặn hoà tan thì có 40% là cặn hữu cơ và 60% là cặn vô cơ.

13.2.2.2. Các hợp chất hữu cơ

Trong nước thải, các chất hữu cơ gồm có: cacbon hydrat, prôtêin và chất béo. Trong đó cacbon hydrat là chủ yếu, việc xác định các thành phần hữu cơ riêng biệt là khó khăn. Vì vậy người ta thường xác định tổng các chất hữu cơ thông qua lượng ôxi tiêu thụ.

- Lượng ôxi cần thiết để ôxi hoá toàn phần các chất hữu cơ trong nước để tạo thành CO_2 và H_2O được gọi là nhu cầu ôxi tiêu thụ theo lý thuyết (Theoretical Ôxygen Demand Th.OD).

- Lượng ôxi cần thiết để ôxi hoá các chất hữu cơ nhờ sự hoạt động của các vi sinh vật hiếu khí được gọi là nhu cầu ôxi sinh hoá (Biochemical Ôxygen Demand - BOD).

- Lượng ôxi cần thiết để ôxi hoá các chất hữu cơ và vô cơ có trong nước thải bằng các chất ôxi hoá mạnh được gọi là nhu cầu ôxi hoá học (Chemical Ôxygen Demand - COD).

Thực tế BOD không đặc trưng cho số lượng đầy đủ các chất hữu cơ có trong nước thải, bởi vì một phần chất hữu cơ tự nó không bị ôxi hoá sinh hoá, phần khác các vi sinh vật dùng để tăng sinh khối. Còn chỉ số COD sẽ biểu thị cả lượng các chất hữu cơ không thể bị ôxi hoá sinh học, do đó COD có giá trị cao hơn giá trị của BOD.

Các chất hữu cơ có trong nước thải có hoạt tính hoá học rất khác nhau. Khi bị ôxi hoá không phải chất hữu cơ nào cũng có thể chuyển hoá thành CO_2 và H_2O, nên giá trị COD thường nhỏ hơn giá trị tính từ phản ứng hoá học đầy đủ. Mặt khác trong nước có thể tồn tại một số chất vô cơ cũng bị ôxi hoá làm tăng giá trị COD. Vì vậy các ảnh hưởng này cần được tính đến trong quá trình phân tích.

Giữa chỉ số BOD và COD của nước thải có mối quan hệ về mặt tỉ lệ và tỉ lệ này thay đổi đối với từng loại nước thải hoặc nước nguồn.

13.2.2.3. Ôxi hoà tan

Quá trình ôxi hoá sinh hoá các chất hữu cơ trong nước thải gây nên sự thiếu hụt ôxi, bởi vì sự phân huỷ các chất hữu cơ cần lượng ôxi tiêu thụ lớn làm cho nồng độ ôxi hoà tan giảm đi rất nhiều tạo ra điều kiện kị khí.

Ôxi thường có độ hoà tan trong nước thấp và phụ thuộc vào áp suất riêng phần, nhiệt độ và nồng độ các tạp chất.

Chỉ tiêu ôxi hoà tan (Dissolved Ôxygen - DO) là một thông số quan trọng đặc trưng cho chất lượng nước và liên hệ mật thiết với các chỉ tiêu BOD và COD. Việc xác định hàm lượng ôxi hoà tan có ý nghĩa quan trọng trong việc duy trì điều kiện hiếu khí của nước tự nhiên và phân huỷ hiếu khí trong quá trình xử lý nước thải. Mặt khác lượng ôxi hoà tan còn là cơ sở xác định nhu cầu ôxi sinh hoá và là yếu tố quan trọng trong kiểm soát ăn mòn sắt thép.

13.2.2.4. Độ pH

Trị số của độ pH cho biết môi trường phản ứng của nước thải.

Khi:	$pH = 7$	Nước có tính trung hoà.
	$pH < 7$	Nước có tính axit.
	$pH > 7$	Nước có tính kiềm.

Quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học rất nhạy cảm với sự dao động của pH. Trong điều kiện hiếu khí khoảng giá trị pH tối ưu là từ 6,8 - 7,4.

13.2.2.5. Hợp chất chứa nitơ và photpho

a) Các hợp chất chứa nitơ

Trong nước thải các hợp chất chứa nitơ tồn tại ở các dạng hữu cơ hoặc vô cơ. Trong đó ở dạng vô cơ nitơ có thể ở dạng phân tử trung hoà: amôniắc (NH_3) và ở dạng ion: amôni (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-). Chúng có trong nước thải là từ các chất thải sinh hoạt và công nghiệp và là các chất dinh dưỡng.

Các chất hữu cơ có chứa nitơ là một trong những thành phần cấu tạo của phân tử prôtêin hoặc là thành phần của sản phẩm phân huỷ của prôtêin như: peptid, axit amin, urê. Sự tồn tại của hợp chất hữu cơ chứa nitơ chủ yếu có nguồn gốc của quá trình sinh học. Đó là các quá trình bài tiết, trao đổi chất của sinh vật cũng như sự phân huỷ xác chết của chúng.

Amôniắc tồn tại dưới hai dạng: NH_3 và NH_4^+ tuỳ thuộc vào pH của môi trường vì nó là một bazơ yếu. Khi nước có trị số pH thấp nó tồn tại dưới dạng ion NH_4^+, khi nước có trị số pH cao sẽ tồn tại ở dạng phân tử trung hoà (NH_3). Tỉ lệ giữa NH_3/NH_4^+ còn phụ

thuộc vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp cân bằng lệch về dạng ion amôniắc có nguồn gốc từ sự phân huỷ sinh hoá các hợp chất hữu cơ chứa nitơ hay sự giải phóng của sinh khối. Trong điều kiện kỵ khí amôniắc cũng có thể hình thành từ nitrat do hoạt động của các vi sinh vật. Nồng độ amôniắc thường có giá trị cao trong nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp của các ngành chế biến thực phẩm, sản xuất phân bón.

Nitrit là sản phẩm trung gian của quá trình ôxi hoá sinh hoá trong điều kiện hiếu khí nhờ các loại vi khuẩn.

Nitrit còn là sản phẩm trung gian của quá trình khử NO_3^- về NH_3 nhưng không đáng kể, nitrit cũng có thể có nguồn gốc của quá trình ngành công nghiệp ăn mòn và chống ăn mòn, nitrit là hợp chất không bền. Nếu hàm lượng amôniắc, trị số của pH và nhiệt độ của nước cao, quá trình ôxi hoá sinh hoá NH_3 sẽ xảy ra thuận lợi và nồng độ NO_2^- có trị số lớn.

Nitrat là dạng hợp chất vô cơ của nitơ có hoá trị cao nhất, nó bền vững trong môi trường nước.

Sự tồn tại của nitrit và nitrat có trong nước thải biểu thị khả năng tạo khoáng của các chất liên kết với các chất hữu cơ chứa nitơ và nitrat, nitrat còn đặc trưng cho chế độ, hiệu quả làm sạch của các công trình xử lý.

b) Các hợp chất chứa photpho

Trong nước thải các hợp chất chứa photpho tồn tại dưới dạng vô cơ hoặc hữu cơ ở trạng thái hoà tan hoặc không hoà tan. Các hợp chất chứa photpho có trong nước thải là do chất thải của con người và động vật, do phân bón trong nông nghiệp, do các chất tẩy rửa, do các chất chống ăn mòn của một số ngành công nghiệp.

Hợp chất photpho không tan thường ở dạng muối của axit photphoric và một số khoáng vật chứa photpho như apatit, photphat của canxi, sắt, nhôm.

Dạng hợp chất photpho hoà tan điển hình trong nước là ortho - photphat ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}). Poli photphat đó là pyrometa photphat $Na_2(PO_4)_6$, tripolyphotphat $Na_3P_3O_{10}$, pyro photphat $Na_4P_2O_7$ và photphat hữu cơ. Tất cả các dạng pôly photphat đều có thể chuyển hoá về dạng ortho photphat trong môi trường nước.

Khi xác định liều lượng photpho trong nước, bao gồm xác định các chỉ tiêu sau:

- Tổng photpho của các hợp chất hữu cơ, vô cơ. Mẫu nước không lọc.
- Tổng photpho của các hợp chất hữu cơ, vô cơ. Mẫu nước đã lọc.
- Tổng photpho của các hợp chất hữu cơ, vô cơ ở trạng thái không tan (được giữ lại trên giấy lọc).
- Trong mẫu hợp chất hoà tan (đã qua giấy lọc) xác định riêng rẽ dạng ortho và pôly photpho.

Trong nước thải nồng độ photphat thường là cao, dạng tồn tại chủ yếu là orhto photphat, là đại lượng đặc trưng độ nhiễm bẩn của nước thải. Cũng như nitơ, photpho là chất dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của vi sinh vật và thực vật sống trong nước.

13.2.2.6. Kim loại nặng và các chất độc hại

a) Kim loại nặng

Các kim loại nặng có ở trong nước đó là: chì, thuỷ ngân, crôm, arsen... Chúng tồn tại trong nước ở dạng ion là những chất thuộc nhóm độc hại. Các kim loại nặng phát sinh từ những nguồn gốc khác nhau chủ yếu là do các hoạt động công nghiệp. Ví dụ: chì được thải ra từ ngành công nghiệp chế tại ăcquy, công nghiệp hoá dầu (là phụ gia xăng và bôi trơn). Arsen được thải ra từ ngành công nghiệp chế biến gỗ, công nghiệp luyện kim... Crôm được thải ra từ ngành công nghiệp sản xuất thép, mạ điện, thuộc da...

Do chúng là những nguyên tố không bị phân huỷ nên kim loại nặng được tích tụ trong các thức ăn của hệ sinh thái. Kim loại nặng có tính độc hại cao đối với sinh vật và theo con đường thức ăn sẽ tác động đến con người. Quá trình này bắt đầu với nồng độ thấp của các động vật và thực vật sống dưới nước. Tiếp đến con người sử dụng các động vật và thực vật này làm thức ăn dẫn đến nồng độ kim loại nặng được tích luỹ trong cơ thể, đến khi nồng độ đủ lớn để gây ra độc hại.

b) Các hoá chất bảo vệ thực vật

Chất bảo vệ thực vật là các chất hữu cơ tổng hợp có cấu trúc hoá học đa dạng. Ngoài thành phần cacbon, hiđrô chúng còn chứa các nguyên tố khác như: lưu huỳnh, photpho, nitơ... Chất bảo vệ thực vật được dùng rộng rãi trong nông nghiệp, lâm nghiệp... Chúng có độc tính cao và tác động xấu đến quá trình phát triển của cơ thể thực vật, động vật, con người. Ngoài ra các hoá chất bảo vệ thực vật có đặc tính: linh động, trơ và tích luỹ.

Họ chất này có tính chọn lọc cho từng đối tượng cụ thể và có tên tương ứng: chất chống vi khuẩn (Bactericides), chất chống nấm mốc (Fungicides), chất chống tảo (Algicides), chất chống côn trùng (Insecticides), chất diệt cỏ (Herbicides)... nhưng thực tế người ta vẫn gọi chung là thuốc trừ sâu, diệt cỏ.

Một số hoá chất bảo vệ thực vật được sử dụng là:

- Pentaclorphenol (C_6HCl_5O) có dạng tinh thể không màu, là dẫn xuất của hiđrôcacbon thơm chứa clo dùng làm chất diệt nấm, bảo quản gỗ. Chất này bền trong môi trường nước, tuỳ thuộc môi trường nước. Dưới tác dụng của ánh sáng chất này sẽ tạo ra sản phẩm có phân tử khối nhỏ hơn, ngoài ra chất này còn dễ bị phân huỷ do các sinh vật.

- Lindan ($C_6H_6Cl_6$) có 3 đồng phân (α, β, γ) trong đó chỉ có dạng γ có tác dụng diệt côn trùng, lindan không mùi và không màu, dễ bay hơi. Ngoài tác dụng bảo vệ cây trồng, lindan còn được dùng bảo vệ gỗ.

- Aldrin ($C_{12}H_8Cl_6O$) được sử dụng bảo vệ gỗ. Aldrin dễ chuyển hoá thành diedrin trong điều kiện bình thường của môi trường. Chất này hạn chế sử dụng trong công nghiệp.

- Metolaclor ($C_{15}H_{12}ClNO_2$) có dạng lỏng nhớt, có tác dụng diệt cỏ đặc hiệu. Chất này có tính linh động cao, nên khả năng thấm tốt gây ô nhiễm nguồn nước.

- Mulathion ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) ở dạng lỏng, nhớt, có màu vàng có tác dụng diệt công trùng. Ngoài ra chất này có chứa photpho trong phân tử nên dễ bị phân huỷ do sinh vật.

- Simazin ($C_7H_{12}ClN_5$) ở dạng bột màu sáng, không mùi, là chất diệt cỏ trong nước và đất là do chất này kìm hãm quá trình quang hợp. Quá trình thuỷ phân của simazin chậm.

c) Hyđrôcacbon

Hyđrôcacbon là hợp chất hoá học có cấu tạo chủ yếu từ các nguyên tố hyđrô và cacbon chúng là các hợp chất no, không no, mạch vòng, mạch nhánh và thuộc họ thơm. hyđrôcacbon là thành phần chủ yếu của dầu mỏ, khí đốt. Ngoài nhiên liệu, nó còn được sử dụng làm dung môi, dầu mỡ bôi trơn và nhiều mục đích khác.

Hyđrôcacbon là sản phẩm sinh hoá trong tự nhiên. Trong môi trường nước chúng là chất kỵ nước không phân cực, tồn tại ở trạng thái tan, nhũ tương hoặc nổi tự do khi nồng độ cao. Hyđrôcacbon dễ bị phân huỷ do các loại vi khuẩn kỵ khí hoặc hiếu khí. Chúng sử dụng nguồn hyđrôcacbon làm cơ chất để tổng hợp nên tế bào trong quá trình hoạt động và phát triển. Hyđrôccacbon còn tham gia một số quá trình ôxi hoá và quang hoá.

Dầu mỏ là chất lỏng khó tan trong nước, nên bền vững trong môi trường nước. Dầu mỏ có thành phần hoá học phức tạp. Độc tính và tác động sinh thái của dầu mỡ phụ thuộc vào từng loại dầu. Dầu thô có chứa hàng nghìn phân tử khác nhau nhưng phần lớn là hyđrôcacbon, trong dầu thô có chứa lưu huỳnh, nitơ và kim loại... Các loại dầu nhiên liệu sau khi tinh chế có chứa các chất độc như hyđrôcacbon đa vòng, polyclobifennyl, chì... Hầu hết các loại sinh vật đều bị tác hại do dầu mỡ nhất là các loại thực vật, động vật sống dưới nước có thể bị chết do dầu mỡ ngăn cản quá trình hô hấp, quang hợp và cung cấp chất dinh dưỡng.

Hyđrôcacbon gồm một số loại điển hình sau:

- Benzen được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất nhiều hợp chất hoá học. Benzen có trong dầu mỏ, khí thải của các phương tiện giao thông cơ giới. Nguồn nhiễm bẩn benzen vào nước là do nước thải công nghiệp và từ khí quyển.

- Toluen: sử dụng làm dung môi có mặt trong dầu mỏ. Nguồn ô nhiễm toluen đối với các nguồn nước là nước thải công nghiệp và từ khí thải của các phương tiện giao thông cơ giới.

- Xylen được sử dụng là dung môi và có mặt trong dầu mỏ và nguyên liệu trung gian để sản xuất một số hoá chất. Xylen có trong các nguồn nước là do khí thải của các hoạt động công nghiệp, giao thông và từ không khí.

- Ngoài ra trong nước còn có các hợp chất styren, ethyl benzen là những đại diện cho họ chất hydrôcacbon.

d) Chất hoạt động bề mặt - Chất tẩy rửa

Chất hoạt động bề mặt là nguyên liệu sản xuất các chất tẩy rửa. Tính hoạt động bề mặt là cơ sở của ứng dụng cho quá trình tẩy rửa.

Xà phòng là những muối của axit béo bậc cao như: natri stearat ($C_{17}H_{35}COONa$). Xà phòng có khả năng tạo nhũ tương hay tạo ra cặn lơ lửng hữu cơ trong nước. Xà phòng làm giảm sức căng bề mặt của nước và tạo cho nước có khả năng thấm ướt. Khi được sử dụng như là một tác nhân làm sạch, xà phòng tác dụng với các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} tạo ra các muối không tan. Chúng không còn hiệu quả của một tác nhân làm sạch nữa. Tuy nhiên khi đi vào hệ thống thoát nước các muối không tan của canxi và magiê bị phân huỷ sinh học. Vì vậy xà phòng không phải là nguyên nhân gây ra các vấn đề cơ bản làm ô nhiễm nguồn nước.

Các chất tẩy rửa tổng hợp khác với xà phòng là chất tẩy rửa có tính trung tính, khả năng làm sạch tốt, không tạo ra muối không hoà tan của canxi và magiê. Các chất tẩy rửa là những chất có hoạt tính bề mặt cao, hoà tan tốt trong nước và có sức căng bề mặt nhỏ. Chúng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và trong sinh hoạt.

Các chất tẩy rửa thành phần gồm có: nhóm chính là các chất hoạt động bề mặt, nhóm các chất phụ gia và nhóm một số các chất độn khác.

Chất hoạt động bề mặt là những chất làm giảm sức căng bề mặt chất lỏng, tạo ra nhũ tương và huyền phù bền với các chất bẩn, nhờ đó mà chất bẩn được tách ra. Chất hoạt động bề mặt bao gồm:

- Chất hoạt động bề mặt anion như: alkyl benzen sunfonat (ABS); linear alkyl sunfonat (LS).
- Chất hoạt động bề mặt kation như: alkyl amônium salza.
- Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính.

Chất hoạt động bề mặt có trong thành phần nước thải sẽ gây trở ngại cho quá trình xử lý nước thải do những hạt huyền phù nhỏ, bền vững dưới dạng keo và tạo bọt.

Tuy chất hoạt động có tính phân huỷ sinh học cao nhưng vẫn tồn tại một lượng nhất định trong nước thải, làm tăng tính độc của các độc chất khác và ảnh hưởng xấu đến các loài sinh vật sống trong nước. Chúng sẽ ngăn cản quá trình quang hợp, ngăn cản sự khuếch tán ôxi từ khí quyển vào nước, ngoài ra chất tẩy rửa còn là nguồn photphat thúc đẩy hiện tượng phú dưỡng nước mặt.

13.3. CÁC TIÊU CHUẨN XẢ NƯỚC RA NGUỒN TIẾP NHẬN

Nước thải trước khi xả ra nguồn tiếp nhận: sông, hồ phải làm sạch đảm bảo các quy định về "Nguyên tắc vệ sinh khi xả nước thải vào sông hồ"

Căn cứ vào tính chất sử dụng, sông - hồ được chia làm hai loại:

Loại I: Bao gồm các sông hồ dùng làm nguồn nước cho ăn uống, sinh hoạt của nhân dân và cho sản xuất công nghiệp thực phẩm.

Loại II: Bao gồm các sông hồ dùng để tắm giặt, bơi lội, dùng làm nghỉ ngơi, giải trí.

Yêu cầu chung về thành phần và tính chất của nước ở sông hồ khi xả nước thải được quy định theo bảng (bảng 13-1).

Bảng 13-1: Nồng độ giới hạn và mức độ ô nhiễm cho phép của nước thải khi xả vào nguồn tiếp nhận

Chỉ tiêu nhiễm bẩn của nước thải	Tính chất sông hồ loại I sau khi xả nước thải vào	Tính chất sông hồ loại II sau khi xả nước thải vào
Độ pH	Trong phạm vi 6,5 - 8,5	
Màu, mùi, vị	Không màu, mùi, vị	
Hàm lượng chất lơ lửng	Cho phép tăng hàm lượng chất lơ lửng trong sông hồ	
	0,75 - 1,00 mg/l	1,5 - 2,00 mg/l
Hàm lượng chất hữu cơ	Nước thải sau khi hoà trộn với nguồn nước mặt không được nâng hàm lượng chất hữu cơ vượt quá	
	5 mg/l	7 mg/l
Lượng ôxi hoà tan	Nước thải sau khi hoà tan với nước sông hồ không làm giảm lượng ôxi hoà tan dưới 4 mg/l (tính theo lượng ôxi trung bình trong ngày vào mùa hè)	
Nhu cầu ôxi sinh hoá BOD_5	Nước thải sau khi hoà trộn với nước sông hồ BOD_5 trong nước sông hồ không được vượt quá	
	4 mg/l	8 -1 0 mg/l
Vi trùng gây bệnh (nước thải sinh hoạt của đô thị, nước thải của bệnh viện, nhà máy da, nhà máy len dạ, lò mổ...)	Cấm xả nước thải vào sông hồ nếu nước thải chưa qua xử lý và khử trùng triệt để	
Tạp chất nổi trên mặt nước	Nước thải sau khi xả vào sông hồ không được chứa dầu mỡ, sản phẩm dầu mỏ, bọt xà phòng và các chất nổi khác tạo trên mặt nước từng mảng dầu lớn hoặc từng mảng bọt lớn.	
Chất độc hại	Cấm thải vào sông hồ các loại nước thải còn chứa những chất độc kim loại hay hữu cơ, mà sau khi hoà trộn với nước sông, hồ gây độc hại trực tiếp hay giám tiếp tới người, động thực vật, thuỷ sinh trong nước và ở hai bên bờ. Nồng độ giới hạn cho phép của chất độc hại được quy định ở bảng 13-2.	

Bảng 13-2: Nồng độ giới hạn cho phép các chất độc hại ở trong nước sông hồ - khi xả nước thải vào

Thứ tự	Các chất độc hại	Nồng độ giới hạn cho phép (mg/l)	
		Nguồn nước dùng cho sinh hoạt	Nguồn nước dùng để nuôi cá
1	Chì (Pb)	0,100	0,100
2	Arsen (As)	0,015	0,050
3	Đồng (Cu)	3,000	0,010
4	Kẽm (Zn)	5,000	0,010
5	Niken (Ni)	0,100	0,010
6	Crôm hoá trị 3 (Cr^{3+})	0,500	0,050
7	Crôm hoá trị 6 (Cr^{6+})	0,100	0,010
8	Cadimi (Cd)	0,010	0,005
9	Xianua (CN)	0,010	0,050
10	Magiê (Mg)	50,000	50,000
11	Phenol	0,001	0,001
12	Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ	0,1 - 0,3	0,050

Nồng độ giới hạn cho phép của các chất ô nhiễm trong nước thải trước khi xả ra nguồn tiếp nhận phải đảm bảo quy định theo các tiêu chuẩn Việt Nam.

Chương 14

CÁC QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH NƯỚC THẢI

14.1. KHÁI NIỆM

Để đảm bảo vệ sinh môi trường và không làm ô nhiễm nguồn nước, đối với các loại nước thải phải làm sạch thích đáng trước khi thải vào sông hồ. Có thể chia các phương pháp làm sạch nước thải thành hai nhóm:

- Phương pháp phân huỷ cấu trúc: là phương pháp phân huỷ các chất bẩn trong nước bằng quá trình ôxi hoá hay quá trình khử. Các sản phẩm được tách ra khỏi nước ở dạng khí hoặc kết tủa.

- Phương pháp tái sinh dùng để tách khỏi nước những chất có giá trị dựa trên nguyên lý là độ hoà tan khác nhau của các chất bẩn trong các chất lỏng khác nhau hoặc dựa trên nguyên lý hấp phụ. Khi tái sinh các chất được tách ra ở dạng tự do và dùng lại. Phương pháp này vừa làm sạch nước vừa tận dụng những chất có giá trị.

Khi lựa chọn phương pháp làm sạch nước thải phải dựa trên cơ sở nghiên cứu thành phần và tính chất của nước thải, phải điều tra nghiên cứu nơi xả nước thải để giải quyết việc lựa chọn làm sạch hoàn toàn hoặc chỉ làm sạch đến mức độ nào đó là hợp lý.

14.2. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KEO TỤ

Nước thải có chứa nhiều chất khác nhau ở trạng thái phân tán thô. Khi để lắng các hạt nhẹ nổi lên trên, các hạt nặng lắng xuống dưới. Để tăng nhanh quá trình lắng có thể áp dụng quá trình keo tụ, cũng như khi xử lý nước cấp các chất dùng để keo tụ đó là phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$, phèn sắt $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$. Quá trình này các keo hydrôxit kim loại được tạo thành sẽ hấp phụ, dính kết các chất phân tán thô ở dạng keo trong nước thải tức là chuyển sang trạng thái tập hợp không ổn định. Với các điều kiện thuỷ động học thuận lợi, những bông cặn đó sẽ lắng xuống ở dạng cặn.

Hiệu suất keo tụ đạt tối ưu khi giá trị pH = 4 - 8,5. Khi cần thiết để tăng cường quá trình keo tụ và giảm liều lượng chất keo tụ bằng cách cho thêm vào nước các chất hỗ trợ keo tụ. Đó là các chất tan trong nước và dễ phân ly thành các ion. Chất hỗ trợ keo tụ phổ biến là Pôliacrilamid $(CH_2CHCONH_2)_n$ hoặc natri silicat hoạt tính Na_2SiO_3. Việc lựa chọn loại hoá chất, liều lượng tối ưu, thứ tự cho vào nước... phải tiến hành bằng thực nghiệm.

14.3. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRUNG HOÀ

14.3.1. Khái niệm

Nước thải sản xuất của nhiều ngành công nghiệp có chứa axit hoặc kiềm. Để ngăn ngừa hiện tượng xâm thực ở các công trình thoát nước và tránh cho các quá trình sinh hoá ở các công trình xử lý và trong sông hồ không bị phá hoại, người ta phải trung hoà các loại nước thải đó. Trung hoà nước thải còn được tiến hành với mục đích làm cho một số muối kim loại nặng lắng xuống và tách ra khỏi nước thải.

Phản ứng trung hoà là phản ứng hoá học giữa các chất có tính axit và các chất có tính kiềm. Kết quả là các chất tham gia phản ứng mất tính chất đặc trưng. Phản ứng trung hoà đặc trưng nhất trong môi trường nước là phản ứng giữa ion H^+ của axit mạnh và ion OH^- của kiềm mạnh:



$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Kết quả là nồng độ của từng ion trở nên bằng giá trị chính của nước, có nghĩa là dung dịch có pH = 7.

14.3.2. Trung hoà bằng cách trộn nước thải chứa axit và nước thải chứa kiềm

Phương pháp này được áp dụng cho các khu công nghiệp trong đó có các nhà máy, xí nghiệp mà nước thải chứa axit và có cả các nhà máy, xí nghiệp mà nước thải chứa kiềm.

Các nhà máy, xí nghiệp mà nước thải có kiềm và axit thường có chế độ thải nước rất khác nhau. Nước thải chứa axit thường chế độ thải nước điều hoà suốt ngày đêm và có nồng độ axit ổn định. Khi đó nước thải chứa kiềm chế độ thải nước không điều hoà mà theo chu kỳ phụ thuộc vào công nghệ từng nhà máy xí nghiệp. Do đó đối với nước thải chứa kiềm cần có bể điều hoà, dung tích phải đủ chứa lượng nước thải có kiềm trong một ngày đêm. Sau đó nước thải có kiềm được đưa vào ngăn phản ứng hoà trộn đều với nước thải có axit và quá trình trung hoà được thực hiện.

Khi các nhà máy, xí nghiệp có chế độ thải nước cả nước chứa kiềm và chứa axit không điều hoà cần phải có hai bể điều hoà: một cho nước chứa axit, một cho nước chứa kiềm.

14.3.3. Trung hoà bằng cách cho thêm hoá chất vào nước thải

Trong trường hợp nước thải chứa lượng axit hoặc kiềm cao tới mức không thể trung hoà bằng cách hoà trộn chúng với nhau thì cần phải cho thêm hoá chất.

Hoá chất để trung hoà thường là phế liệu của công nghiệp địa phương. Khi không có phế liệu tại chỗ thì dùng các hoá chất khác. Lựa chọn loại hoá chất nào phải căn cứ vào đặc tính của nước thải, nồng độ các chất trong nước và khả năng muối được tạo thành khi trung hoà ở dạng kết tủa hay ở dạng hoà tan.

Nước thải có chứa axit được chia làm 3 loại:

- Nước thải chứa axit yếu: CH_3COOH...

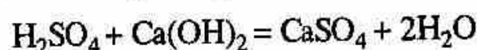
- Nước thải chứa axit mạnh (HCl, HNO_3...) mà các muối canxi của chúng dễ tan trong nước.

- Nước thải chứa axit mạnh (H_2SO_4, H_2CO_3) mà các muối canxi của chúng khó tan trong nước.

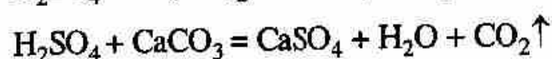
Để trung hoà các loại nước thải chứa axit mạnh mà muối canxi của chúng dễ tan có thể dùng các loại kiềm như: NaOH, KOH, Na_2CO_3.

Khi trung hòa các axit mạnh, muối canxi của chúng khó tan trong nước, các muối này sẽ lắng cặn và đóng một lớp dày trên bề mặt vật liệu ở bể lọc, nếu nồng độ cao sẽ làm cản trở quá trình phản ứng.

Cần lưu ý nhất là khi trung hoà axit H_2SO_4, phản ứng trung hoà trong trường hợp này phụ thuộc vào hoá chất và diễn ra theo phương trình:



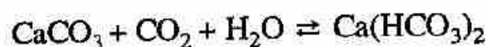
$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2H_2O$$



$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Độ hoà tan của canxi sunfat ($CaSO_4.2H_2O$) được tạo thành khi trung hoà là thấp và gây ra sự lắng cặn.

Khi trung hoà các axit mạnh bằng muối cacbonat sẽ tạo thành axit H_2CO_3. Axit này sẽ kết hợp với $CaCO_3$ dư theo phương trình:



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

Phản ứng trên xảy ra rất chậm nên khi phản ứng trung hoà axit mạnh đã kết thúc, mà chỉ có một phần không đáng kể cacbonic kịp tham gia phản ứng. Các axit khác cũng như cacbonic phản ứng với cacbonat rất chậm. Lượng kiềm và muối cần để trung hoà axit theo lý thuyết có thể lấy theo bảng 14-1:

Bảng 14-1: Lượng kiềm và muối để trung hoà 1g axit

Loại axit	Lượng kiềm và muối (g)					
	$Ca(OH)_2$	CaO	NaOH	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Na_2CO_3
Axit nitric	0,590	0,450	0,640	0,790	0,688	0,840
Axit clohiđric	1,010	0,770	1,100	1,370	1,150	0,450
Axit sunfuric	0,755	0,570	0,820	1,020	0,860	1,080
Axit sunfuro		0,880	1,200			1,650
Axit picric	0,169	0,122	0,175	0,218		0,231
Axit axetic	0,616	0,466	0,666	0,830		0,810

Liều lượng hoá chất được xác định theo điều kiện trung hoà hoàn toàn axit tự do hoặc kiềm tự do. Lấy lớn hơn so với tính toán khoảng 10%. Lượng hoá chất cần thiết có thể xác định theo công thức:

$$P = K.Q.a.D.\frac{100}{C} \qquad (14\text{-}1)$$

trong đó:

K- hệ số dự phòng hoá chất (K = 1,1 - 1,5);

Q- lượng nước thải cần trung hoà (m^3);

D- lượng hoá chất cần thiết để trung hoà (bảng 14-1);

a- nồng độ axit hoặc kiềm trong nước thải (g/m^3);

C- tỉ lệ hoạt tính của hoá chất sử dụng.

Khi dùng vôi tôi $Ca(OH)_2$ hoặc đá vôi $CaCO_3$ phản ứng trung hoà xảy ra chậm, sản phẩm tạo thành là các chất gây ra độ cứng cho nước. Trong trường hợp dùng xút NaOH hoặc sôđa Na_2CO_3 phản ứng xảy ra nhanh hơn và không gây ra độ cứng cho nước, tuy nhiên chỉ áp dụng khi nước thải chứa axit có lưu lượng nhỏ bởi vì xút thường tác dụng hết với axit và tạo chân không trong bơm nước thải chứa axit.

14.3.4. Trung hoà bằng cách lọc nước thải qua lớp vật liệu trung hoà

Phương pháp lọc bằng các bể lọc với vật liệu lọc là đá vôi, magiênhit, đá hoa cương, đôlômit... để trung hoà nước thải có chứa các axit HCl, HNO_3 và cả nước thải chứa axit H_2SO_4 có nồng độ nhỏ hơn 5g/l. Vật liệu lọc các hạt có kích thước d = 3 - 8cm, vận tốc lọc tính toán phụ thuộc vào vật liệu lọc, nhưng không lớn hơn 5m/h và thời gian tiếp xúc không nhỏ hơn 10 phút.

Khi trung hoà nước thải, chiều cao nhỏ nhất của lớp vật liệu lọc được xác định theo công thức thực nghiệm:

$$H = K.d^n.(3 + \lg B).\sqrt{v} \quad (cm) \qquad (14\text{-}2)$$

trong đó:

H - chiều cao lớp vật liệu lọc (cm);

d - đường kính hạt vật liệu lọc (mm);

v - vận tốc lọc (m/h);

n - hằng số thực nghiệm;

K - hằng số phụ thuộc vào vật liệu lọc K = 0,62 - 1,3;

B - nồng độ axit (đl g/l).

Khối lượng vật liệu lọc (thực chất là các hoá chất) trong một ngày theo lý thuyết là:

$$M = Q.D.a \qquad (14\text{-}3)$$

trong đó:

Q - lưu lượng nước thải cần trung hoà (m^3/ngđ);

D - lượng hoá chất cần thiết để trung hoà (bảng 14-1);

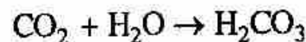
a - nồng độ axit hoặc kiềm (kg/m^3).

Bởi vì không bao giờ sử dụng hết 100% hoạt tính của vật liệu lọc nên thực tế khối lượng vật liệu lọc phải lấy lớn hơn so với lý thuyết và được xác định:

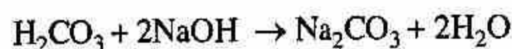
$$M_{tt} = 1{,}5M \qquad (14\text{-}4)$$

14.3.5. Trung hoà nước thải bằng khí thải từ lò hơi

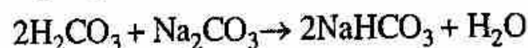
Phương pháp thổi khí thải từ lò hơi vào nước thải chứa kiềm là phương pháp có hiệu quả kinh tế cao để trung hoà. Khí thải từ ống khói của các nhà máy, xí nghiệp đã cháy tốt thường chứa khoảng 14% là CO_2. Khí CO_2 khi tan trong nước sẽ tạo thành axit H_2CO_3 là axit yếu. Axit H_2CO_3 tham gia phản ứng với nước thải chứa kiềm để trung hoà lượng kiềm dư, phản ứng diễn ra:



$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$



$$H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$



$$2H_2CO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3 + H_2O$$

Nếu trong nước thải có H_2S, khí thải từ ống khói sẽ cùng với H_2S thoát ra ngoài. Vì vậy H_2S cần xử lý bằng cách đốt cháy, hấp phụ... và được giữ lại tránh gây độc hại môi trường.

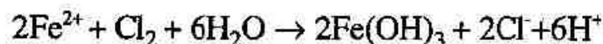
14.4. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÔXI HOÁ

Các chất bẩn trong nước thải, đặc biệt trong nước thải công nghiệp có thể phân ra làm 2 loại: các chất bẩn vô cơ và các chất bẩn hữu cơ. Các chất bẩn hữu cơ thường ở dưới dạng các hợp chất chứa cacbon và các hợp chất chứa nitơ... đây là những hợp chất dễ bị phân huỷ do vi sinh vật. Vì vậy có thể dùng phương pháp sinh hoá để xử lý nước thải. Còn các chất bẩn vô cơ là những chất không thể xử lý được bằng phương pháp sinh hoá. Những ion kim loại nặng: đồng, chì, arsen, thuỷ ngân, kẽm, niken... không thể xử lý bằng phương pháp sinh học và cũng không loại khỏi nước bằng phương pháp kết tủa, chỉ có một phần hấp phụ vào bùn hoạt tính. Ngoài ra một số chất như thuỷ ngân, arsen, xianua... không những không xử lý được bằng phương pháp sinh học mà còn tiêu diệt những vi sinh vật có lợi, là những tác nhân quan trọng trong xử lý nước thải. Vì vậy để xử lý nước thải công nghiệp chứa các chất bẩn vô cơ độc hại, thường dùng phương pháp ôxi hoá.

Trong quá trình ôxi hoá, các chất độc hại dạng vô cơ được chuyển thành chất ít độc hại hơn và tách ra khỏi nước. Quá trình này tiêu tốn một lượng hoá chất, do đó phương pháp ôxi hoá chỉ được áp dụng trong các trường hợp khi các chất gây ô nhiễm trong nước thải không thể tách bằng những phương pháp khác.

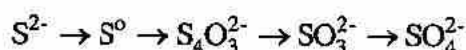
Xử lý nước thải có chứa các hợp chất vô cơ bằng phương pháp ôxi hoá, các hoá chất dùng làm chất ôxi hoá đó là: clo và các hợp chất của clo (Cl_2, $CaOCl_2$, NaCl...), hyđrô peôxit (H_2O_2), ôzôn (O_3), permanganat kali ($KMnO_4$)

- Để loại sắt ra khỏi nước thải dùng clo:



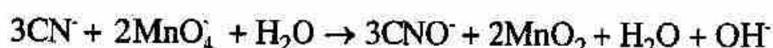
$$2Fe^{2+} + Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 2Cl^- + 6H^+$$

- Để khử sunfua hiđro dùng ôxi của không khí trong điều kiện áp suất cao, quá trình được thực hiện qua các phản ứng sau:



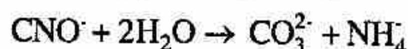
$$S^{2-} \rightarrow S^o \rightarrow S_4O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

- Dùng permanganat để khử xianua đơn giản:



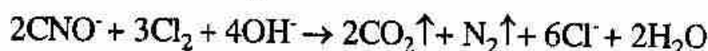
$$3CN^- + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3CNO^- + 2MnO_2 + H_2O + OH^-$$

CNO^- (xianat) tạo thành bị phân huỷ trong nước:



$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^-$$

Hoặc tiếp tục bị ôxi hoá nếu bổ xung thêm clo:



$$2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH^- \rightarrow 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 6Cl^- + 2H_2O$$

14.5. PHƯƠNG PHÁP ÔXI HOÁ ĐIỆN HOÁ VÀ PHƯƠNG PHÁP ÔXI HOÁ QUANG HOÁ

14.5.1. Phương pháp ôxi hoá điện hoá

Phương pháp ôxi hoá điện hoá được dùng để xử lý nước thải với mục đích phân huỷ các chất độc hại trong nước thải hoặc thu hồi cặn có giá trị trên các điện cực anôt.

Bản chất của phương pháp là dựa trên nguyên lý độ bền của một hệ phân tán trong trường điện từ phụ thuộc vào dấu và năng lượng tương tác trong trường điện từ này. Các phân tử mang điện trong trường điện từ ổn định một chiều sẽ chuyển động về phía điện cực trái dấu. Tương tác của các phân tử phân tán trong điện trường đồng nhất mang đặc tính phân cực. Hướng chuyển động của các phân tử phụ thuộc vào tỉ lệ các lực thành phần. Các quá trình điện hoá trong môi trường phân tán tạo nên chuyển động xoáy, ảnh hưởng đến sự điện ly của các phân tử.

Đại lượng đặc trưng cho quá trình xử lý điện hoá là điện thế tới hạn E_{th}:

$$E_{th} = \frac{4\pi\sigma_0}{\varepsilon_i} \qquad (14\text{-}5)$$

trong đó:

σ_0 - điện tích bề mặt của các phân tử;

ε_i - độ thấm điện môi của môi trường phân tán.

Phương pháp này sử dụng để xử lý nước thải ở các phân xưởng mạ niken, bạc, các phân xưởng tẩy gỉ kim loại, các nhà máy làm giàu quặng kim loại. Trong các bể mạ điện sẽ diễn ra quá trình khử và ôxi hoá tương ứng với các chất trên catôt và anôt.

Bằng cách ôxi hoá điện hoá nước thải chứa hợp chất đồng xianat thì trên cực catôt có thể thu hồi được 60-70% đồng. Nước sau khi xử lý hoàn toàn có thể dùng lại để chuẩn bị các dung dịch mạ.

14.5.2. Phương pháp ôxi hoá quang hoá

Phản ứng quang hoá trong tự nhiên thường gặp là quá trình quang hợp của thực vật là cơ sở của sự sống. Phản ứng quang hoá trong môi trường nước là lĩnh vực nghiên cứu còn mới. Qua nghiên cứu thấy rằng rất nhiều các chất khó bị phân huỷ bằng sinh học trong môi trường nước nhưng lại được phân huỷ trực tiếp hay gián tiếp bởi phản ứng quang hoá. Sự phân huỷ xăng, dầu trong nước phản ứng quang hoá đóng vai trò quan trọng. Các chất hữu cơ tự nhiên axit humic, axit fuvic cũng bị phân huỷ bởi phản ứng quang hoá.

Để có phản ứng quang hoá xảy ra, chất tham gia phản ứng trước hết phải hấp thụ ánh sáng dưới dạng photon trong vùng ánh sáng cực tím hoặc vùng ánh sáng nhìn thấy (λ = 200 - 900nm). Khi hấp thụ ánh sáng, orbital điện tử của các phân tử chất hấp thụ sẽ được chuyển sang trạng thái năng lượng cao hơn, có hoạt tính tốt hơn, vì vậy ở trạng thái kém bền vững hơn so với trạng thái trước khi hấp phụ ánh sáng. Chỉ một phần các chất hấp phụ được photon thì phản ứng quang hoá mới xảy ra tức là có sự thay đổi cấu trúc điện tử. Sau khi đạt trạng thái kích thích các phân tử có thể bức xạ năng lượng tạo ra các hiện tượng huỳnh quang, lân quang và sau đó nó lại trở về trạng thái ban đầu. Trong phản ứng quang hoá tồn tại hai nguyên lý:

- Ánh sáng gây ra biến đổi hoá học là các ánh sáng đã bị hấp phụ. Các ánh sáng không bị các phân tử hấp phụ không có tác dụng gây ra sự phản ứng.

- Mỗi phân tử chỉ hấp phụ một photon có vai trò gây ra phản ứng hoá học. Các phản ứng hoá học có thể xảy ra theo cơ chế: tách phân mảnh, thay đổi cấu trúc phân tử, ôxi hoá khử.

Chỉ có rất ít loại ion vô cơ có khả năng chuyển hoá theo phương pháp quang hoá, nếu có thì vai trò của nó cũng không ảnh hưởng đáng kể tới thành phần hoá học của nước. Các chất vô cơ đó la: nitrat, bicacbonat, ôxi hoà tan trong nước. Phản ứng quang hoá của các chất vô cơ có vai trò thấp đối với chính chúng, nhưng lại có vai trò là các hợp chất hoạt tính trung gian cho các phản ứng quang hoá của các chất hữu cơ.

Các tạp chất hữu cơ trong nước rất phong phú, chứa nhiều chất gây ra màu. Các tạp chất hữu cơ có nguồn gốc nhân tạo hay tự nhiên. Phần lớn các tạp chất hữu cơ tự nhiên có khả năng hấp thụ ánh sáng có cấu tạo phân tử không xác định, trong đó tiêu biểu là axit humic và axit fuvic là hợp chất hữu cơ khó bị phân huỷ bởi vi sinh vật, nhưng có thể tham gia phản ứng quang phân.

14.6. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ

14.6.1. Nguyên lý chung

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải công nghiệp. Phương pháp này cho phép xử lý nước thải chứa một hoặc nhiều loại chất bẩn khác nhau, kể cả khi nồng độ chất bẩn trong nước rất thấp. Vì vậy phương pháp hấp phụ còn có thể dùng để xử lý triệt để nước thải sau khi đã xử lý bằng các phương pháp khác.

Hiện tượng tăng nồng độ chất tan trên bề mặt phân chia giữa 2 pha gọi là hiện tượng hấp phụ. Hấp phụ có thể diễn ra ở bề mặt biên giới giữa pha lỏng và pha khí, hoặc pha lỏng và pha rắn. Trong công nghệ xử lý nước thải khi áp dụng phương pháp hấp phụ có nghĩa là quá trình hấp phụ chất bẩn hoà tan trên bề mặt giữa pha lỏng và pha rắn. Có hai loại hấp phụ:

- Hấp phụ lý học: là do lực hút giữa các phân tử của một hoặc hỗn hợp các chất bẩn hoà tan thể khí hay thể lỏng trên bề mặt chất rắn.
- Hấp phụ hoá học là do các chất bẩn hoà tan tác dụng hoá học với các chất rắn.

Hấp phụ các chất hoà tan là kết quả của sự di chuyển phân tử của những chất đó (chất bị hấp phụ) lên bề mặt chất rắn (chất hấp phụ) dưới tác dụng của năng lượng bề mặt.

Trong công nghệ xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ, thì quá trình hấp phụ chia làm hai kiểu hấp phụ:

- Quá trình hấp phụ động là quá trình xảy ra khi có sự chuyển động tương đối của phân tử chất lỏng (nước) so với phân tử chất hấp phụ. Biện pháp thực hiện là cho nước lọc qua lớp vật liệu hấp phụ, nồng độ chất hoà tan trong nước giảm dần.
- Quá trình hấp phụ tĩnh là quá trình xảy ra không có sự chuyển động tương đối của phân tử chất lỏng (nước) so với phân tử chất hấp phụ. Biện pháp thực hiện là cho một lượng chất hấp phụ xác định vào một lượng nước nhất định, nồng độ chất hoà tan trong nước giảm đến trạng thái cân bằng.

Để đánh giá khả năng hấp phụ của một chất nào đó, người ta đưa ra khái niệm hoạt tính của chất hấp phụ hay còn gọi là hấp phụ đơn vị.

Hấp phụ đơn vị là lượng chất bẩn bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ, đơn vị tính là mg/g hoặc g/cm^3.

Tương ứng với hai kiểu hấp phụ trên, sẽ có hoạt tính tĩnh và hoạt tính động của chất hấp phụ:

- Hoạt tính động là lượng chất bẩn (mg hoặc g) bị hấp phụ trên (1g hoặc $1cm^3$) chất hấp phụ. Kể từ bắt đầu quá trình cho tới thời điểm xuất hiện chất bẩn ở nước đã lọc.
- Hoạt tính tĩnh là lượng chất bẩn tối đa (mg hoặc g) bị hấp phụ trên (1g hoặc $1cm^3$) chất hấp phụ ở thời điểm đạt trạng thái cân bằng với nhiệt độ nhất định của nước và nồng độ ban đầu của chất bẩn hoà tan trong nước.

Hoạt tính động bao giờ cũng nhỏ hơn hoạt tính tĩnh. Ví dụ với than hoạt tính, hoạt tính động bằng 85 - 95% hoạt tính tĩnh.

Hoạt tính của chất hấp phụ tỷ lệ với bề mặt của nó. Bề mặt lại phụ thuộc vào kích thước của lỗ rỗng. Đối với 1kg than hoạt tính với kích thước lỗ rỗng $d = 2.10^{-7}cm^2$ có bề mặt $S = 1.10^6m^2$. Những chất được lựa chọn làm chất hấp phụ có thể là: than hoạt tính, silicagen, nhựa tổng hợp có khả năng trao đổi ion, cacbon, sunfua, than nâu, than bùn, đôlômit, cao lanh và các dung dịch hấp phụ lỏng. Những bông cặn hydrôxit kim loại của chất keo tụ, bùn hoạt tính từ bể aeroten cũng có khả năng hấp phụ. Để hấp phụ các chất bẩn hữu cơ từ dung dịch nước, phải dùng các vật liệu xốp.

Khi nước thải chứa hỗn hợp các chất bẩn hoà tan ở dạng phân tử, ở dạng các chất tạo mixen, thì trước hết nên xử lý bằng phương pháp keo tụ để tạo ra các bông cặn hydrôxit của nhôm hoặc sắt.

Than hoạt tính dùng để xử lý nước thải công nghiệp phải có đặc tính đặc biệt khác với các loại than để hấp phụ khí hoặc hơi dung môi. Than phải xốp với độ rỗng lớn để bề mặt có thể hút được các phân tử của các chất bẩn hữu cơ tổng hợp và phải có khả năng chống mài mòn, dễ thấm ướt trong nước.

14.6.2. Kỹ thuật hấp phụ

14.6.2.1. Hấp phụ tĩnh

Quá trình hấp phụ tĩnh, chất hấp phụ được giữ lại ở trạng thái lơ lửng trong nước nhờ khuấy trộn. Ở đó không có sự dịch chuyển tương đối giữa dung dịch cơ bản của nước so với các hạt chất hấp phụ.

Thời gian tiếp xúc giữa nước và chất hấp phụ thường bằng 0,7 - 0,8 thời gian cân bằng tổng cộng và phải xác định bằng thực nghiệm.

Để xác định thời gian tiếp xúc, cần phải xác định mối quan hệ giữa sự biến thiên nồng độ chất bẩn theo thời gian tiếp xúc.

$$\Delta C = C_0 - C = f(t) \quad (14\text{-}6)$$

trong đó:

C_0 - nồng độ ban đầu của chất bẩn;

C - nồng độ của chất bẩn còn lại trong nước sau khoảng thời gian t;

t - thời gian tiếp xúc.

Thời gian tiếp xúc giới hạn là thời gian kể từ đầu cho tới khi nồng độ chất bẩn còn lại trong nước hầu như không đổi. Nồng độ này có thể chọn bằng giá trị nồng độ cân bằng. Như vậy thời gian đạt tới trạng thái cân bằng hoàn toàn t_{gh} phải ứng với $\Delta C_{gh} = C_0 - C_{gh}$ để:

$$\frac{\Delta C_{gh}}{\Delta C_{cb}} = \frac{C_0 - C_{gh}}{C_0 - C_{cb}} = 0,7 - 0,8 \qquad (14\text{-}7)$$

Lượng chất hấp phụ cần thiết phải cho vào nước thải để giảm nồng độ chất bẩn từ C_0 tới C_{cb} được xác định từ phương trình:

$$m.\alpha + Q.C_{cb} = Q.C_0 \qquad (14\text{-}8)$$

$$m = \frac{Q.(C_0 - C_{cb})}{\alpha} \qquad (14\text{-}9)$$

trong đó:

m - lượng chất hấp phụ (kg hoặc g);

α - hấp phụ đơn vị (g/1g chất hấp phụ);

Q - lưu lượng nước thải (l);

C_0 - nồng độ chất bẩn ban đầu của nước thải (g/l);

C_{cb}- nồng độ cân bằng chất bẩn trong nước (g/l).

Quá trình hấp phụ khi ở nhiệt độ không đổi hay còn gọi là quá trình hấp phụ đẳng nhiệt, lượng hấp phụ đơn vị được xác định:

$$\alpha = K_{hp}.C_{cb} \qquad (14\text{-}10)$$

trong đó: K_{hp} - hằng số phân bố của chất bẩn giữa chất hấp phụ và dung dịch.

Thay (14-10) vào (14-9) sẽ được:

$$m = \frac{Q.(C_0 - C_{cb})}{K_{hp}.C_{cb}} \qquad (14\text{-}11)$$

Từ (14-11) có thể xác định C_{cb} đó là nồng độ chất bẩn còn lại trong nước:

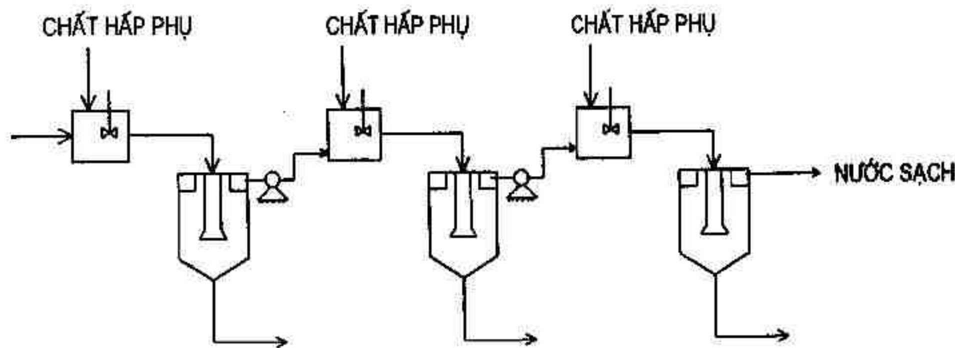
$$C_{cb} = \frac{Q.C_0}{Q + K_{hp}.m} \qquad (14\text{-}12)$$

Nếu cho chất hấp phụ nối tiếp vào nước với liều lượng không đổi ở một lần hấp phụ thì nồng độ chất bẩn còn lại (C_{cb}) trong nước sau n lần sẽ là:

$$C_n = \left(\frac{Q}{Q + K_{hp}.m}\right)^n .C_0 \qquad (14\text{-}13)$$

Từ (14-13) nhận thấy: nếu hấp phụ nhiều lần nối tiếp thì sẽ sử dụng được triệt để khả năng hấp phụ của chất hấp phụ, như vậy sẽ giảm được chi phí chất hấp phụ.

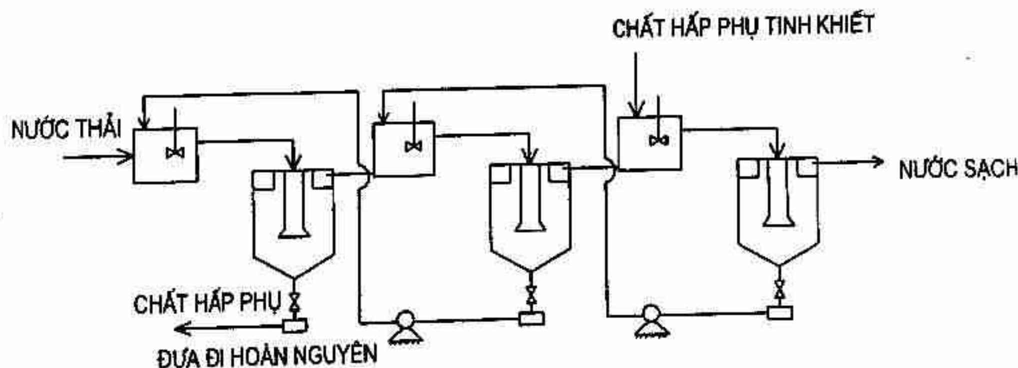
Nếu lưu lượng nước thải lớn thì hiện tượng hấp phụ nhiều bậc nối tiếp xuôi dòng: (hình 14-1).



Hình 14-1: Hấp phụ nhiều bậc và nối tiếp xuôi dòng

Trong trường hợp chất hấp phụ với sự quay vòng (hình 14-2) chất hấp phụ ở bậc thứ n + 1 về bậc thứ n để tận dụng khả năng hấp phụ của chất hấp phụ thì nồng độ chất bẩn còn lại trong nước sau khi ra khỏi bậc thứ n được xác định:

$$C_n = \frac{K_{hp}.\frac{m}{Q} - 1}{\left(K_{hp}.\frac{m}{Q}\right)^{n+1} - 1} \qquad (14\text{-}14)$$



Hình 14-2: Hấp phụ nhiều bậc và chất hấp phụ đưa vào ngược dòng

14.6.2.2. Hấp phụ động

Hấp phụ động là quá trình diễn ra khi cho nước thải lọc qua lớp vật liệu lọc hấp phụ ở dạng hạt cố định hoặc ở dạng hạt lơ lửng. Quá trình hấp phụ động được thực hiện bằng các thùng lọc hấp phụ hay còn gọi là tháp hấp phụ.

Cơ chế hấp phụ trong điều kiện động cũng tương tự cơ chế hấp phụ trong điều kiện tĩnh. Tuy nhiên hấp phụ động có nhiều ưu điểm hơn về công nghệ cũng như quản lý:

Hiệu suất xử lý tin cậy và ổn định.

Cho phép sử dụng tối đa dung tích vật liệu hấp phụ khi cho nước chảy qua. Nồng độ chất bẩn giảm dần từ C_0 ở đầu vào tới $C = C_{min} \approx 0$ ở đầu ra.

Khi hoàn nguyên lớp vật liệu hấp phụ không phải lấy ra khỏi tháp lọc, vì vậy dễ dàng cơ giới hoá và tự động hoá.

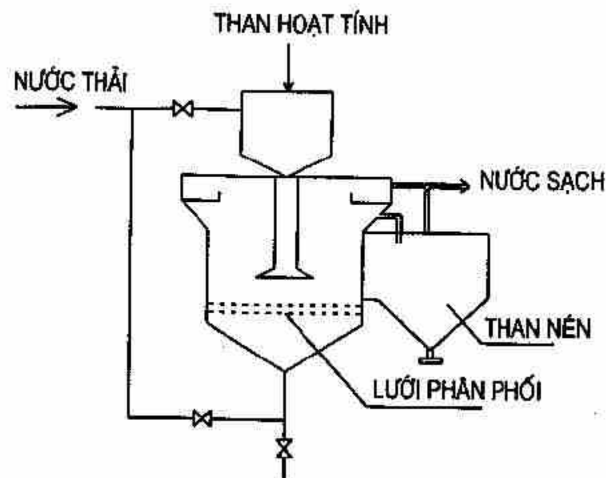
a) Lọc qua lớp vật liệu cố định

Trong tháp hấp phụ, vật liệu hấp phụ có kích thước từ 1,5 - 2,0 mm đến 4 - 5mm và được đặt trên tấm lưới có lỗ với đường kính là 5 - 10mm cách nhau 10 - 20mm. Trên tấm lưới là một lớp đỡ bằng đá dăm hoặc sỏi với chiều cao khoảng 400 - 500mm để giữ lớp hấp phụ không lọt qua lưới và để phân phối đều dòng nước trên toàn bộ tiết diện ngang của lớp vật liệu. Lớp vật liệu trên cùng cũng phải được phủ một lớp đá dăm hoặc sỏi và cũng được ép bằng một lưới để ngăn không cho hạt vật liệu hấp phụ trôi khỏi tháp hoặc do các bọt khí tách ra từ nước nổi lên.

Điều kiện để sử dụng tháp hấp phụ với vật liệu lọc cố định là trong nước thải phải không có tạp chất lơ lửng, bởi vì các chất lơ lửng đó sẽ tạo thành lớp bùn mỏng làm tăng tổn thất áp lực khi lọc và phải một thời gian nhất định mới sử dụng được khả năng hấp phụ của vật liệu. Nếu rửa lớp bùn đó sẽ làm nước thải rất bẩn và phải dẫn nước đó đi xử lý lại.

b) Lọc qua lớp vật liệu lơ lửng

Tháp hấp phụ với lớp vật liệu hấp phụ lơ lửng sẽ loại được chất bẩn triệt để hơn (hình 14-3), tháp có đáy hình nón, với góc nghiêng từ 30 - 45° để vật liệu trượt tự do. Nước dẫn vào từ dưới lên qua thiết bị phân phối đặt cao hơn đáy nón.



***Hình 14-3:** Tháp hấp phụ với lớp than hoạt tính lơ lửng một tầng*

Nước sạch sẽ dẫn qua máng vòng ở phần trên tháp trụ. Tốc độ của nước thải phải nhỏ hơn tốc độ lắng xuống của lớp lơ lửng. Kích thước hạt vật liệu chọn trong khoảng 2 - 4mm. Sau một thời gian hoạt động sẽ hình thành những lớp đặc trưng cho quá trình hấp phụ động:

- Lớp vật liệu đã bão hòa chất bẩn.
- Lớp công tác.
- Lớp dự trữ.

Để cố định lớp công tác theo chiều cao tháp lọc, người ta cho than hoạt tính liên tục vào phía trên đồng thời lớp vật liệu bão hoà sẽ được xả ra ở đáy với một lượng theo tỉ lệ với lượng cho vào trong khoảng thời gian đó. Các hạt than phải dễ tẩm ướt, nhờ việc xả lớp bão hoà ra và dẫn lớp mới vào một cách điều hoà cho nên vận tốc di chuyển của lớp công tác không đổi và sự phân bố các lớp vật liệu đặc trưng theo chiều cao tháp cũng ổn định. Như vậy trạm làm việc liên tục không phải dừng để tái sinh lớp hấp phụ.

14.7. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT SUẤT

Phương pháp chiết suất là phương pháp loại bỏ chất bẩn ra khỏi nước nhờ một chất lỏng khác. Để thực hiện quá trình chiết suất cần phải chọn chất lỏng nào không hoà lẫn với nước, còn chất bẩn thì hoà tan tốt trong chất lỏng này tốt hơn là trong nước, như vậy thì nồng độ chất bẩn trong nước thải sẽ giảm đi. Tiếp tục tách dung môi khỏi nước thải. Khi đó nước thải đã được làm sạch.

Chất dùng để chiết suất thường là chất lỏng hữu cơ như: benzen, mỡ khoáng, cacbon tetraclorua... Quá trình chiết suất được thực hiện trong các thiết bị chiết suất. Để tăng hiệu quả chiết suất, người ta thường áp dụng phương pháp chuyển động ngược dòng một bậc hoặc nhiều bậc (hình 14-4).

Điều kiện cần thiết để đảm bảo xử lý nước thải với hiệu quả cao là:

- Sự phân bố đồng đều của chất bẩn trong dung môi (chất chiết suất) và trong nước. Khi chiết suất, chất bẩn sẽ được phân bổ trong dung môi và nước thải cho tới khi đạt được trạng thái cân bằng động, ứng với trạng thái đó có nồng độ cân bằng. Tỉ số giữa nồng độ chất bẩn trong dung môi và nồng độ chất bẩn trong nước ở trạng thái cân bằng là một đại lượng không đổi và gọi là hệ số phân bố K:

$$K = \frac{C_d}{C_n} \qquad (14\text{-}15)$$

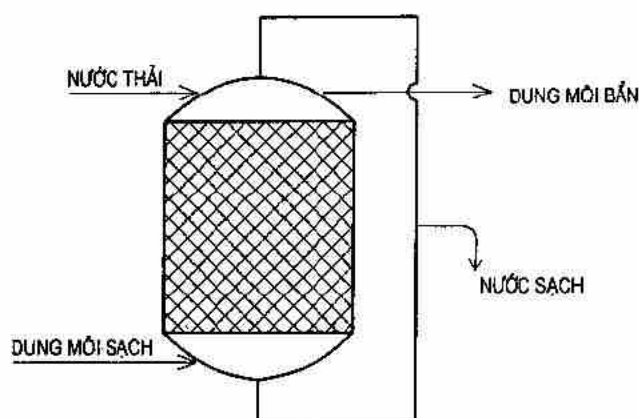
trong đó:

C_d- nồng độ chất bẩn trong dung môi ở trạng thái cân bằng;

C_n- nồng độ chất bẩn trong nước thải ở trạng thái cân bằng.

- Hệ số phân bố K phụ thuộc vào nồng độ chất bẩn, nhiệt độ và áp suất. Khi nồng độ thay đổi, mức độ liên kết của các phân tử và hoạt tính của các ion sẽ thay đổi. Đối với các chất bẩn khác nhau, hoặc các dung môi khác nhau thì hệ số phân bố cũng rất khác nhau. Nhờ hệ số phân bố có thể đánh giá được khả năng chiết suất của các dung môi và chọn được dung môi có tính ưu việt nhất như: giá thành, lượng hao phí...

- Khả năng chiết suất của dung môi được đánh giá bằng giá trị của hệ số phân bố K. Hệ số phân bố K càng lớn tức là nồng độ chất bẩn trong dung môi càng lớn so với trong nước thì lượng dung môi yêu cầu càng nhỏ, số bậc yêu cầu chiết suất càng ít.

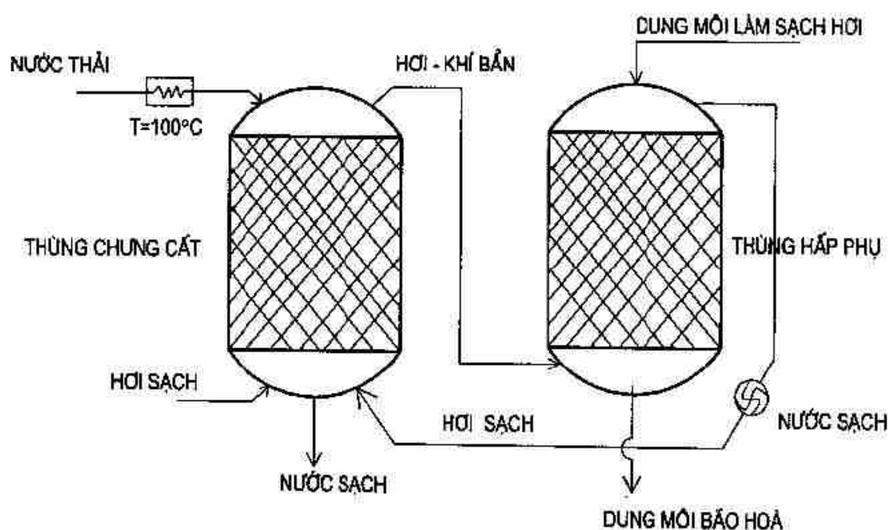


Hình 14-4: Sơ đồ thiết bị chiết suất một bậc hoạt động liên tục

14.8. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHƯNG CẤT

Làm sạch nước thải bằng quá trình chưng cất là dựa trên cơ sở những chất bay hơi được thoát ra ngoài cùng với hơi nước. Điều kiện để sử dụng phương pháp này là phải xét đến nhiệt độ sôi của hỗn hợp và tỉ lệ giữa lượng chất bẩn và lượng nước cùng chuyển sang dạng hơi khi chưng cất.

Quá trình chưng cất được tiến hành trong thiết bị theo chu kỳ hay liên tục (hình 14-5):



Hình 14-5: Thiết bị chưng cất

Nước thải được đốt nóng đến 100°C chảy ngược chiều với hơi sạch qua thùng chưng cất. Các chất bẩn trong nước chuyển sang thể khí thoát ra ngoài cùng với hơi nước và được chuyển sang thùng hấp phụ tự động xảy ra quá trình thải các chất bẩn.

14.9. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TUYỂN NỔI

Trong trường hợp khi cần lấy ra khỏi nước thải những chất có giá trị thường dùng phương pháp tuyển nổi. Quá trình tuyển nổi dựa trên khả năng dính kết của các phần tử

cặn bẩn kỵ nước với các bọt khí tạo thành tổ hợp cặn - khí có tỉ trọng giảm, lực đẩy nổi xuất hiện và đủ lớn sẽ làm hỗn hợp nổi lên mặt nước và được gạt ra ngoài. Dùng bể tuyển nổi sẽ giảm được thời gian lắng và dung tích bể cũng được giảm.

Để tăng cường quá trình tuyển nổi cho những chất hoạt động bề mặt vào nước - chất tạo bọt, chúng làm giảm sức căng bề mặt của nước, làm yếu mối liên kết giữa nước và các chất rắn, làm tăng độ phân tán của các bọt.

Hiện nay có 2 phương pháp tuyển nổi:

Tuyển nổi bọt để thu hồi các chất lơ lửng không tan và một số chất keo hoặc hoà tan trong nước thải.

Tuyển nổi ion chủ yếu thu hồi các chất keo và chất tan trong nước thải.

Do chức năng khác nhau cho nên chế độ công nghệ cấu tạo thiết bị, công trình ứng với từng loại tuyển nổi sẽ có những đặc điểm riêng. Tuy nhiên trong thực tế việc phân biệt hoàn toàn các loại tuyển nổi cũng gặp khó khăn bởi vì các quá trình đều có thể đồng thời diễn ra

Phần II

VI SINH VẬT HỌC NƯỚC

Chương 1

MỞ ĐẦU

1.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ NHIỆM VỤ CỦA VI SINH VẬT HỌC

Vi sinh vật học (Microbiology) là môn khoa học nghiên cứu về hình thái, cấu tạo, đặc tính sinh lý, sinh hóa, di truyền và phân loại các loài vi sinh vật vô cùng nhỏ bé. Các vi sinh vô cùng nhỏ bé này được gọi chung là vi sinh vật (Microoggransuis).

Vi sinh vật là những cơ thể sống có kích thước rất nhỏ, mắt thường không nhìn thấy được, muốn quan sát chúng người ta phải dùng tới kính hiển vi.

Vi sinh vật có những đặc tính sau:

1. Vi sinh vật là những cơ thể nhỏ bé có cấu tạo rất đơn giản, phần lớn chúng được cấu tạo từ một tế bào (cấu tạo đơn bào). Ví dụ: nấm men, vi khuẩn, vi rút...

2. Vi sinh vật là những sinh vật rất dễ thích nghi với điều kiện bên ngoài. Đặc tính thích nghi này được điều khiển bởi kiểu trao đổi chất, kiểu hô hấp.

3. Trong điều kiện môi trường thích hợp vi sinh vật có khả năng sinh sản rất nhanh. Tốc độ sinh sản của chúng vượt rất xa với các sinh vật khác.

4. Vi sinh vật là sinh vật có khả năng sinh tổng hợp mạnh mẽ các chất có hoạt tính sinh học như sinh tổng hợp vitamin, kháng sinh, các axit amin, lipít và các chất sinh trưởng.

5. Vi sinh vật là đối tượng khoa học phong phú vì chúng có mặt hầu hết các nơi trên trái đất, chúng tham gia hầu hết các quá trình chuyển hóa các chất và hợp chất trong thiên nhiên.

Vi sinh vật vô cùng đa dạng và phong phú. Chúng bao gồm các nhóm vi sinh vật chủ yếu sau:

1. Vi khuẩn.

2. Nấm men.

3. Nấm mốc.

4. Tảo.

5. Nguyên sinh động vật.

6. Ricketxi và Mycoplasma.

7. Virút.

Theo nhiều cách khác nhau, vi sinh vật được phân ra nhiều chuyên khoa để nghiên cứu:

1. Theo đối tượng nghiên cứu như: Vi khuẩn học, nấm học, tảo học...

2. Theo tính chất của khoa học như: Hình thái học, di truyền học, sinh lý học của vi sinh vật.

3. Theo ứng dụng của vi sinh vật học như: Vi sinh vật học y học, vi sinh vật học công nghiệp, vi sinh vật học thực phẩm, vi sinh vật học vũ trụ, vi sinh vật học nước...

Trong giáo trình này trình bày tổng quát về hình thái, cấu tạo, các dạng hô hấp và dinh dưỡng, quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ... của các nhóm vi sinh có ứng dụng trong công nghệ làm sạch nước thiên nhiên cũng như nước thải.

1.2. PHÂN LOẠI VI SINH VẬT

Để phân loại vi sinh vật hiện nay có hai cách:

- Cách thứ nhất: vi sinh vật được xếp trong ngành Prôtophyta, gồm 3 lớp:

+ Lớp vi khuẩn (Schizomycetes).

+ Lớp thanh tảo (Schizophyceace).

+ Lớp Rikettsia và vi rút (Microtatobiotes).

- Cách thứ hai: Theo cấu trúc của nhân vi sinh vật, được chia ra làm hai nhóm lớn:

+ Nhóm chưa có nhân phân hóa (Prokaryotic) hay là nhân nguyên thủy. Nhóm này bao gồm tất cả vi sinh vật chưa có nhân thực thụ mà chỉ là một vùng sẫm gồm Prôtêin và ADN.

+ Nhóm có nhân thực thụ hay còn gọi là nhân thật (Eukaryotic). Nhóm này bao gồm tất cả các vi sinh vật có nhân thực. Nhân này được cấu tạo bởi màng nhân, protein và ADN.

Chương 2

HÌNH THÁI - CẤU TẠO - SINH SẢN CỦA VI SINH VẬT

2.1. VI KHUẨN

2.1.1. Hình thái và kích thước

Vi khuẩn (Bacteria) theo tiếng Hi Lạp có nghĩa là cái gậy thường được hiểu theo hai nghĩa:

- Theo nghĩa rộng vi khuẩn bao gồm toàn bộ vi sinh vật được xếp trong lớp Schizomyceace bao gồm: xoắn khuẩn, xoắn thể, xạ khuẩn và nấm vi khuẩn.

- Theo nghĩa hẹp vi khuẩn không bao gồm các nhóm trên, mà chúng chỉ bao gồm Eubacteriales. Lớp này không có hạch phân hóa về hình dáng bên ngoài chúng thường có hình dáng khác nhau.

Trong phần này chúng ta chỉ nghiên cứu vi khuẩn theo nghĩa hẹp. Theo hình dáng bên ngoài chúng được chia làm 3 loại:

2.1.11. Cầu khuẩn (Coccus)

Là loại vi khuẩn có hình cầu. Kích thước của vi khuẩn thay đổi trong khoảng 0,5 - 1μm.

Đặc tính chung của cầu khuẩn:

- Tế bào cầu khuẩn đứng riêng hoặc liên kết với nhau.
- Không có cơ quan di động.
- Không tạo thành bào tử.
- Có nhiều loại có khả năng gây bệnh cho người và gia súc.

Tùy theo vị trí của mặt phẳng phân cắt và đặc tính rời nhau hoặc dính với nhau. Sau khi phân cách mà cầu khuẩn được chia thành các giống sau:

a) Đơn cầu khuẩn (Monococcus).

Thường đứng riêng lẻ từng tế bào một. Đa số chúng thuộc loại hoại sinh và sống trong đất, nước, không khí (hình 2-1a).

b) Song cầu khuẩn (Diplococcus).

Phân cách theo một mặt phẳng xác định và dính với nhau thành từng đôi một. Trong số này có một số có khả năng gây bệnh (hình 2-1.b).

c) Liên cầu khuẩn (Streptococcus)

Chúng phân cách theo một mặt phẳng xác định và dính với nhau thành từng chuỗi dài (hình 2-1c).

d) Tứ cầu khuẩn (Tetracoccus)

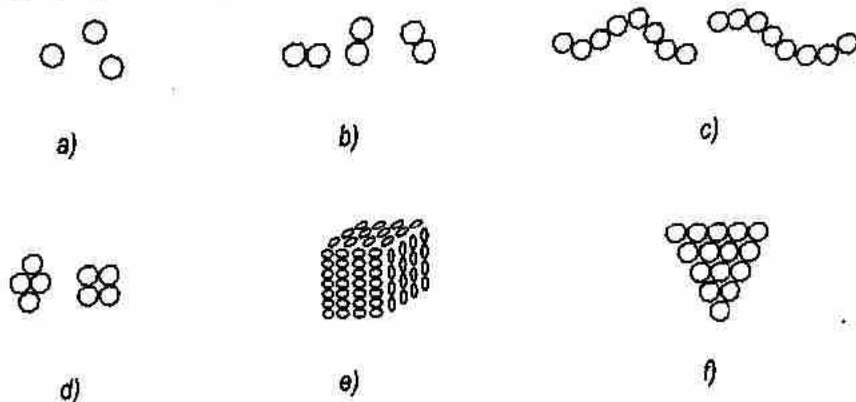
Liên kết với nhau thành từng nhóm bởi 4 tế bào một và được phân cách theo hai mặt phẳng trực giao (hình 2-1d).

e) Cầu Sacsin (Sarcina)

Các tế bào phân bố gần giống như khối lập phương (gói hàng). Chúng phân cách nhau theo ba mặt phẳng trực giao với nhau tạo thành những khối gồm 8 hoặc 16 tế bào (hoặc nhiều hơn nữa). Một số loài có trong không khí (hình 2-1e).

f) Tụ cầu khuẩn (Staphilococcus)

Các tế bào liên kết với nhau thành từng đám như chùm nho, chúng phân cách nhau theo một mặt phẳng bất kỳ. Bên cạnh các loại hoại sinh còn có một số loại gây bệnh ở người và động vật (hình 2-1f).



***Hình 2-1:** Cầu khuẩn*

2.1.1.2. Trực khuẩn

Là tên chung chỉ tất cả các loại vi khuẩn hình que. Kích thước của loại này 0,5 - 1 ÷ 1,0 - 4 μm.

Các loại trực khuẩn hay gặp đó là:

- Bacillus (viết tắt là Bac): Trực khuẩn gram dương, sinh bào tử, thường thuộc loại hiếu khí hoặc kỵ khí tùy tiện (hình 2-2a).

- Bacterium (viết tắt là Bact): Trực khuẩn gram âm, không sinh bào tử, thường có tiên mao mọc xung quanh. Các giống Salmonella, Shigella, Proteus... đều là những giống có hình thái tương tự với giống Bacterium.

- Pseudomonas (viết tắt là Ps): Trực khuẩn gram âm, không sinh bào tử, có một tiên mao hoặc một chùm tiên mao ở đỉnh, thường sinh sắc tố. Các giống Xanthomonas, Photobacterium, Azotomonas, Nitrobacter... (hình 2-2b).

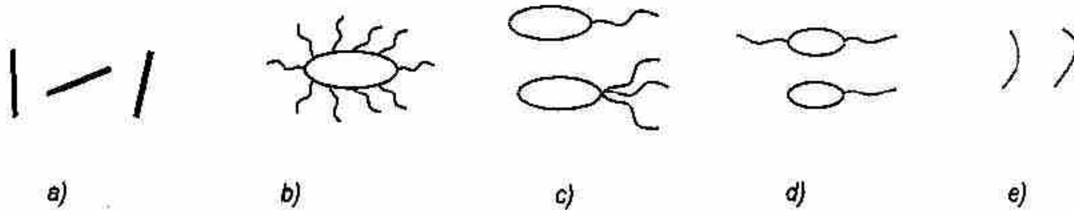
- Conrynebacterium: Không sinh bào tử, hình dạng và kích thước thay đổi khá nhiều, khi nhuộm màu tế bào thường tạo thành các đoạn nhỏ bắt màu khác nhau. Một số có hình thái giống Corynebacterium gồm có: Listeria, Erysipelothric, Cellulomonas.

- Clostridium (viết tắt Cl): Trực khuẩn gram dương, sinh bào tử. Tế bào có hình thoi hoặc hình dùi trống. Chúng thường thuộc loại kỵ khí bắt buộc.

Một số loài có ích như các loài cố định nitơ.

Một số loài khác gây bệnh như vi khuẩn uốn ván (hình 2-2d).

- Phẩy khuẩn: là các vi khuẩn hình que uốn cong như dấu phẩy. Điển hình là giống Vibrio. Một số giống khuẩn có khả năng phân giải Xenluloza như: Cellvibrio, Cellfulcicullà. Một số khác có khả năng khử sunphát như: Desulfovibrio. Một số khác có khả năng gây bệnh như: vi khuẩn tả Vibriocholera (hình 2-2e).



Hình 2-2: Trực khuẩn

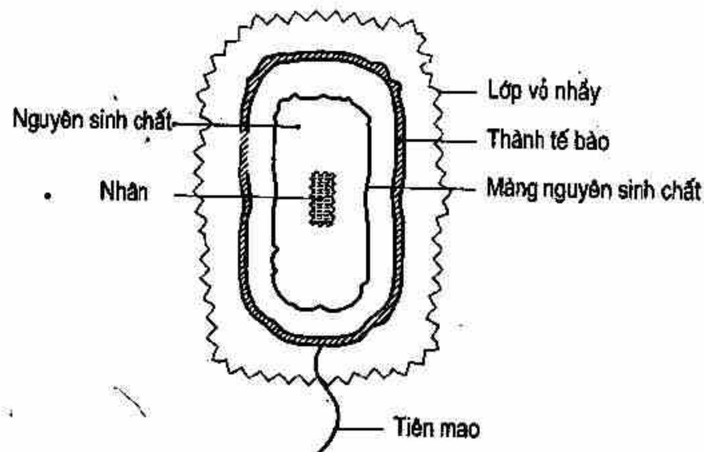
2.1.1.3. Xoắn khuẩn (Spirillum)

Gồm tất cả vi khuẩn có từ hai vòng xoắn trở nên, thuộc loại gram dương, di động được nhờ có một hoặc nhiều tiên mao mọc ở đỉnh. Tất cả chỉ có một giống, trong đó đa số là các loài sống hoại sinh như: Spirillum volutans, Spirillum rubrum..., một số rất ít có khả năng gây bệnh như: Spirillum minus. Xoắn khuẩn có kích thước thay đổi trong khoảng 0,5 ÷ 3 × 5,0 ÷ 40µm.



Hình 2-3: Xoắn khuẩn

2.1.2. Cấu tạo tế bào vi khuẩn



Hình 2-4: Cấu tạo tế bào vi khuẩn

Phần lớn các sinh vật trên trái đất đều có cấu tạo tế bào. Thực vật bậc cao, động vật là cơ thể đa bào, các tế bào thực hiện chức năng riêng được phân công. Còn đối với các cơ

thể đơn bào, tất cả chức năng sống đều do một tế bào thực hiện. Tế bào vi khuẩn gồm có: Màng - Tế bào chất - Nhân (hình 2-4). Ngoài ra một số loại vi khuẩn có vỏ bọc, tiên mao, bào tử...

2.1.2.1. Màng tế bào

Tế bào vi khuẩn được bao bọc bởi nhiều lớp màng mỏng, không màu, có chức năng bảo vệ tế bào khỏi các tác động bên ngoài.

a) Lớp vỏ nhầy

Nhiều loại vi khuẩn được bao bọc phía ngoài một lớp vỏ nhầy hoặc dịch nhầy.

Kích thước vỏ nhầy thay đổi tuỳ thuộc loại vi khuẩn và điều kiện sống. Có khi kích thước vỏ nhầy vượt quá 20 lần kích thước của tế bào.

Thành phần hoá học của vỏ nhầy thay đổi tuỳ theo từng loại vi khuẩn. Phần lớn chúng được cấu tạo chủ yếu bằng các hợp chất hydrat cacbon, có khi còn chứa cả nitơ. Vỏ nhầy chứa đến 98% là nước.

Vỏ nhầy của vi khuẩn thực hiện những chức năng cơ bản sau:

- Đề kháng với điều kiện bất lợi bên ngoài.
- Là nơi tích luỹ chất dinh dưỡng.

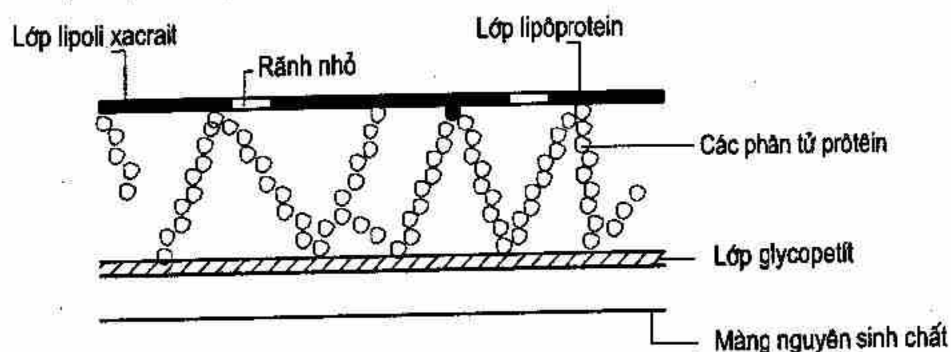
b) Thành tế bào

Bên trong lớp vỏ nhầy là thành tế bào. Thành tế bào vi khuẩn có kích thước khác nhau tuỳ loại. Đối với vi khuẩn gram dương thành tế bào dày khoảng 14 - 18nm, còn vi khuẩn gram âm thành tế bào mỏng hơn, dày khoảng 10nm. Trọng lượng thành tế bào chiếm khoảng 10% - 20% trọng lượng khô của tế bào.

Thành phần hoá học của thành tế bào của các loài vi khuẩn không giống nhau. Thành phần gồm có: Glycopéptit và axit teichoic, lipit và axit amin. Thành phần này thay đổi tuỳ thuộc vào loại vi khuẩn gram dương hoặc vi khuẩn gram âm.

Thành tế bào có những nhiệm vụ cơ bản sau:

- Làm nhiệm vụ bảo vệ tế bào, giữ cho tế bào có hình dạng nhất định.



Hình 2-5: Cấu tạo thành tế bào

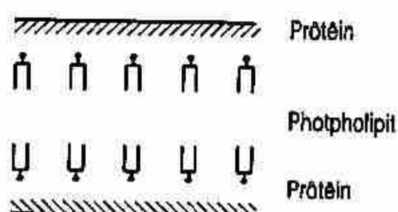
- Tham gia quá trình trao đổi chất. Qua thành tế bào những chất dinh dưỡng đi vào trong tế bào tham gia quá trình đồng hoá và dị hoá. Đồng thời các chất thải của hai quá trình đó đi qua thành tế bào ra ngoài (hình 2-5).

- Là nơi chứa đựng nhiều hoạt tính sinh học như: enzym...

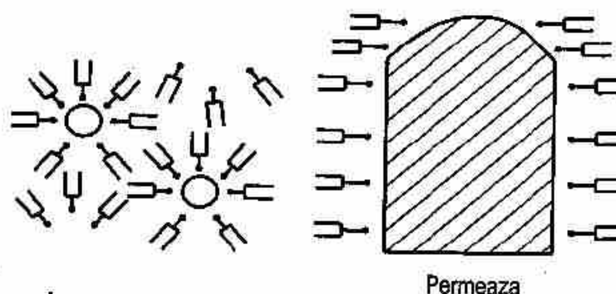
c) Màng tế bào chất

Dưới thành tế bào là màng tế bào chất. Màng tế bào chất dày khoảng 50 - 100A° và chiếm khoảng 10 - 15% trọng lượng khô của tế bào vi khuẩn.

Cấu tạo màng tế bào chất gồm 3 lớp (hình 2-6): Ngoài cùng và trong cùng là hai lớp protein và ở giữa là lớp photpholipit. Màng tế bào chất có cấu tạo không đồng bộ: có chỗ chứa nhiều prôtêin hơn, có chỗ lại chứa nhiều photpholipit hơn. Dưới tác dụng của các chất trong môi trường, prôtêin cũng có thể thay đổi cách sắp xếp và tạo ra những lỗ hổng trên màng tế bào chất.



***Hình 2-6:** Cấu tạo màng tế bào chất*



***Hình 2-7:** Cấu tạo Permeaza*

Trên màng tế bào chất của vi khuẩn có một loại prôtêin đặc biệt có tác dụng chủ động vận chuyển thức ăn gọi là permaza, tại vị trí đó gốc của các phần tử photpholipít sẽ hướng chụm vào nhau để tạo thành lỗ hở chứa permaza này (hình 2-7).

Ngoài hai thành phần chính trên màng tế bào chất của vi khuẩn còn chứa khoảng 2 - 5% hidratcacbon, một lượng nhỏ ARN và glicôlipit.

Màng tế bào chất có chức năng cơ bản sau:

- Duy trì áp suất thẩm thấu của tế bào.

- Đảm bảo chủ động tích lũy các chất dinh dưỡng trong tế bào và thải các sản phẩm trao đổi chất ra ngoài tế bào.

- Là nơi xảy ra quá trình sinh tổng hợp một số thành phần của tế bào, nhất là thành tế bào và vỏ nhầy.

- Là nơi chứa một số enzym và cơ quan con (Ribôxom).

2.1.2.2. Tế bào chất

Tế bào chất là thành phần chính của tế bào vi khuẩn, đó là khối keo không thuần nhất chứa 80 - 90% là nước. Thành phần chủ yếu của tế bào chất là phức chất lipoptotein, hệ keo của tế bào chất có tính chất dị thể. Trạng thái phân tán của keo luôn biến đổi phụ thuộc vào điều kiện môi trường và tuổi của tế bào sống.

Khi còn non, tế bào chất có cấu tạo đồng nhất. Khi già do xuất hiện không bào và các thể vùi làm cho tế bào chất không đồng nhất (lổn nhổn).

Trong tế bào chất của các vi khuẩn trưởng thành gồm nhiều cơ quan con khác nhau: Mezôxôm, Ribôxôm, không bào, các hạt sắc tố, các hạt chất dự trữ và cấu trúc của nhân.

- Mêzôxôm là thể hình cầu chỉ xuất hiện ở vi khuẩn khi phân chia tế bào. Mezôxôm có đường kính khoảng 2500A° gồm nhiều lớp màng bện chặt lại với nhau. Mezôxôm có vai trò quan trọng trong quá trình phân chia tế bào và hình thành vách ngăn ngang.

- Ribôxôm là những hạt nhỏ có kích thước khoảng 150A° giàu ARN chiếm khoảng 40 - 60%, Prôtêin là 60 - 40%. Ribôxôm là một dạng chất hữu cơ có cấu trúc bền vững, mỗi tế bào vi khuẩn có trên 1000 Ribôxôm. Phần lớn Ribôxôm ở trạng thái tự do.

- Các hạt khác trong tế bào có số lượng và thành phần không nhất định, chúng phụ thuộc vào điều kiện môi trường và giai đoạn phát triển của vi khuẩn. Các hạt này có tính chất như chất dự trữ được hình thành khi tế bào tổng hợp thừa các chất đó và được tiêu hao khi tế bào cần đến. Các hạt này bao gồm: hạt hyđratcacbon, hạt polyphotphat vô cơ, các giọt lipít, lưu huỳnh, các hạt tinh thể canxi, và các hạt sắc tố.

Tế bào chất tham gia những nhiệm vụ cơ bản sau:

- Là nơi chứa toàn bộ các cơ quan bên trong của tế bào.

- Là nơi tổng hợp nhiều chất cơ bản của tế bào.

- Là nơi tham gia quá trình trao đổi chất của tế bào (đồng hóa và dị hóa).

2.1.2.3. Nhân

Cấu tạo nhân vi khuẩn rất đơn giản, chưa có màng nhân. ADN là chất đặc trưng của nhân tế bào. Người ta nhận thấy cấu trúc chứa ADN của vi khuẩn chưa phải là nhân "thật sự" mà là " Thể nhân"- thuộc dạng nhân phân cấu tạo bởi hai sợi ADN rất dài.

Chức năng của nhân tế bào vi khuẩn là:

- Nhân tế bào vi khuẩn là những phân tử truyền thông tin di truyền.

- Là nơi tham gia nhiều phản ứng sinh hóa quan trọng, điều chỉnh hướng tổng hợp prôtít, phân loại các prôtít tổng hợp được.

- Là nơi điều khiển mọi hoạt động sống của tế bào vi khuẩn.

2.1.2.4. Tiên mao

Một số loài vi khuẩn có khả năng di động nhờ những cơ quan di động đặc biệt gọi là tiên mao. Tiên mao là những sợi nguyên sinh chất rất mảnh và dài có kích thước khoảng 0,01 - 0,05 × 6 - 9μm tùy thuộc từng loại vi khuẩn. Số lượng tiên mao cũng phụ thuộc vào tùy loại vi khuẩn. Tiên mao phát triển từ tế bào chất, tiên mao thường là hình xoắn. Về mặt hóa học tiên mao chứa 98% prôtêin, còn lại là hyđratcacbon và lipit.

Theo sự phân bố tiên mao, vi khuẩn được chia thành các nhóm (hình 2-8):

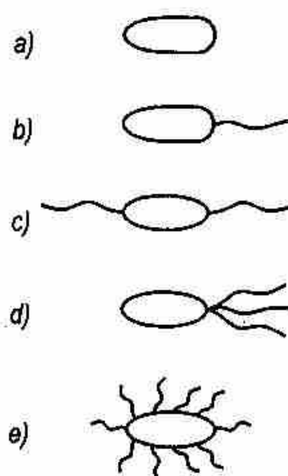
- Vi khuẩn vô mao (atricha): không có tiên mao, chúng không có khả năng di động một cách chủ động (a).

- Vi khuẩn đơn mao (monotricha): có một tiên mao ở một đầu tế bào (b).

- Vi khuẩn song mao (amphitricha): có hai tiên mao ở hai đầu tế bào (c).

- Vi khuẩn đa mao (lophotricha): có một chùm tiên mao ở một đầu tế bào (d).

- Vi khuẩn chu mao (peritricha): tiên mao phân bố khắp bề mặt tế bào (e).



Hình 2-8: Các dạng tiên mao của vi khuẩn

Trạng thái và sự phân bố tiên mao của vi khuẩn quyết định trạng thái, vận tốc của chúng.

Một số vi khuẩn còn có tiêm mao. Đó là những sợi rất ngắn (khoảng 0,3 - 1μm), rất mảnh (khoảng 0,01μm) và thường có tới 100 - 400 sợi trên mỗi tế bào vi khuẩn. Tiêm mao không phải là cơ quan di động mà là phương tiện giúp vi khuẩn bám trên bề mặt cơ chất và cơ thể tham gia vào quá trình dinh dưỡng của vi khuẩn do tăng thêm bề mặt hấp thụ dinh dưỡng.

Ngoài khả năng chủ động di động nhờ tiên mao, vi khuẩn còn có thể dao động một cách hỗn loạn trong môi trường chất lỏng do va chạm của các phân tử chất lỏng chuyển động Brown.

2.1.2.5. Bào tử

Một số loài vi khuẩn trong những giai đoạn phát triển nhất định có thể hình thành trong tế bào những thể hình tròn hay hình bầu dục gọi là bào tử. Bào tử thường gặp ở hai giống trực khuẩn gram dương là Bacillu và Clostridium, một số ít có loại phẩy khuẩn hoặc cầu khuẩn cũng có khả năng sinh bào tử.

Khi điều kiện môi trường không thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn thì bắt đầu hình thành bào tử. Kích thước bào tử nhỏ hơn kích thước của tế bào (khoảng 0,2 - 2 μm) do đó khi mang bào tử tế bào không bị thay đổi hình dạng, bào tử có thể ở giữa hay về một phía trong tế bào vi khuẩn. Bào tử làm cho vi khuẩn bền vững đối với môi trường không thuận lợi như: nhiệt độ, nồng độ chất hòa tan.... Về mặt sinh lý, bào tử có chức năng bảo toàn vi khuẩn chứ không có ý nghĩa phát triển.

Khi hình thành bào tử, vi khuẩn sử dụng phần lớn nguyên sinh chất trong tế bào. Lúc đầu tế bào chất và nhân được tập trung ở một vị trí nhất định trong tế bào. Vị trí này thường được gọi là vùng bào sinh. Tế bào chất tiếp tục cô đặc lại và tạo thành tiền bào tử. Tiền bào tử được bao bọc dần bởi các lớp màng và bắt đầu khác tế bào dinh dưỡng ở chỗ có tính chiết quang mạnh hơn. Tiền bào tử sẽ phát triển dần và chuyển thành bào tử.

Mỗi tế bào vi khuẩn chỉ có một bào tử. Ở nhiệt độ 100°C trong khi các tế bào dinh dưỡng bị tiêu diệt thì bào tử có thể chịu được 2,5 phút hoặc lớn hơn tùy thuộc vào bào tử

của từng loại vi khuẩn. Bào tử của vi khuẩn còn ổn định với tác động của các loại hóa chất ví dụ trong phenol 5% tế bào dinh dưỡng chết ngay trong khi bào tử có thể sống được 15 ngày.

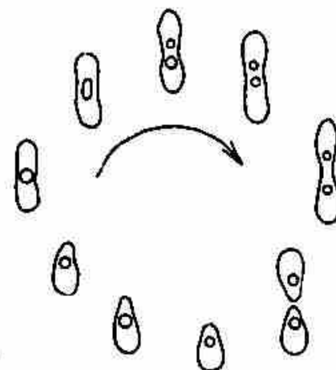
Sở dĩ bào tử có khả năng chịu được những điều kiện khó khăn vì bào tử có cấu tạo khác với tế bào: nước trong bào tử phần lớn ở trạng thái liên kết, còn nước trong tế bào ở trạng thái tự do; các enzym trong tế bào phần lớn ở trạng thái không hoạt động; các thành phần hóa học khác của bào tử cũng khác với tế bào dinh dưỡng.

Khi gặp điều kiện thuận lợi (độ ẩm, chất dinh dưỡng) bào tử sẽ nảy mầm và phát triển thành tế bào dinh dưỡng mới. Quá trình này kéo dài trong vài giờ. Khi đó bào tử sẽ hút nước, trương lên, màng nứt ra hoặc bị phân hủy dưới tác dụng của men chứa trong bào tử nảy mầm. Bào tử thường nảy mầm ở một đầu, đôi khi cả hai đầu. Một số vi khuẩn ở những điều kiện nhất định cơ thể bị mất khả năng hình thành bào tử.

2.1.3. Sinh sản của vi khuẩn

a) Sinh sản vô tính

Bằng cách chủ yếu là nhân đôi tế bào. Lúc đầu phần giữa tế bào dần dần thắt lại, nhân phân ra làm đôi và kết quả là tế bào bị tách thành hai tế bào riêng biệt. Bằng cách đó số lượng tế bào tăng lên theo cấp số nhân (hình 2-9).



Hình 2-9: *Sinh sản của vi khuẩn*

b) Sinh sản hữu tính

Là hình thức tiếp hợp giữa 2 tế bào, tại nơi tiếp xúc xảy ra hiện tượng trao đổi, hệ gen của tế bào cho sẽ qua cầu nguyên sinh chất chuyển sang tế bào nhận, sau đó tế bào mới lại bắt đầu giai đoạn vô tính.

2.1.4. Vai trò của vi khuẩn

Vi khuẩn chiếm một tỉ lệ lớn trong thế giới sinh vật, bởi vậy vi khuẩn đóng vai trò quyết định trong các quá trình chuyển hóa vật chất và tham gia vào hầu hết các vòng tuần hoàn vật chất trong thiên nhiên. Vi khuẩn tham gia và có ý nghĩa quan trọng trong quá trình chuyển hóa các chất trong môi trường nước, trong quá trình tự làm sạch của nguồn nước và nhất là trong quá trình xử lý nước thải.

2.2. NẤM MEN

Nấm men thuộc cơ thể đơn bào, có hình dáng khác nhau. Nấm men thường có hình cầu, hình bầu dục và một số hình dạng khác. Kích thước trung bình của nấm men 3-5 × 5-10μm và thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào từng loài, điều kiện nuôi cấy và tuổi của chúng.

Một số loài nấm men có tế bào hình dài, nối tiếp nhau thành những dạng sợi gọi là khuẩn ty.

Nấm men có cấu tạo khá phức tạp, gồm các bộ phận chính: thành tế bào, màng nguyên sinh chất, tế bào chất, nhân và các cơ quan con khác.

- Thành tế bào nấm men được cấu tạo từ nhiều thành phần khác nhau, trong đó đáng kể nhất là: glucan, manan, protein, lipit, một thành phần nhỏ các chất khác (kitin, photpholipit). Trên thành tế bào nấm men có nhiều lỗ nhỏ. Qua các lỗ này chất dinh dưỡng được đưa vào trong tế bào và các sản phẩm trao đổi chất được thải ra môi trường xung quanh.

- Màng nguyên sinh chất: có cấu tạo tương tự như màng nguyên sinh chất của vi khuẩn. Thành phần gồm có các hợp chất như: protêin, photpholipit, ezim permeaza.

- Tế bào chất của nấm men cũng tương tự như tế bào chất của vi khuẩn. Đó là một hệ keo cấu tạo bởi protein, lipit, liôit, pôlisaccarit, muối khoáng và nước. Tế bào chất có màu xám và luôn luôn chuyển động theo một chiều xung quanh thành tế bào.

- Nhân tế bào nấm men khác với nhân tế bào vi khuẩn vì đã có nhân thật có hình bầu dục hoặc hình cầu. Nhân được bao bọc một lớp màng, bên trong là lớp dịch nhân có chứa hạch nhân. Cũng như các vi sinh vật khác nhiều tế bào nấm men ngoài ADN còn có protein và nhiều loại men.

- Ty thể đã có ở nấm men giống như ở tế bào bậc cao, đó là cơ quan sinh năng lượng của tế bào. Ty thể nấm men có hình bầu dục, được bao bọc bởi hai lớp màng. Đặc biệt trong ty thể có chứa AND, là hệ thống di truyền ngoài nhân. Cùng với ADN còn có các thành phần quan trọng khác cần thiết cho việc tổng hợp protein.

+ Bào tử hình thành ở đa số nấm men, đó là một hình thức sinh sản. Có 2 loại bào tử: bảo tử bắn và bào tử túi. Bào tử túi là những bào tử được hình thành trong một túi nhỏ còn gọi là nang. Bào tử bắn là những bào tử sau khi hình thành nhờ năng lượng của tế bào bắn mạnh về phía đối diện, đó là hình thức phát tán bào tử.

Ở nấm men có các hình thức sinh sản sau:

- Sinh sản dinh dưỡng: đó là hình thức sinh sản đơn giản nhất của nấm men. Có hai hình thức sinh sản dinh dưỡng: nảy chồi và hình thành vách ngăn ngang.

- Sinh sản đơn tính: là khả năng hình thành bào tử: đó là bào tử túi và bào tử bắn như đã trình bày ở phần trên.

- Sinh sản hữu tính: là do hai tế bào nấm men kết hợp với nhau. Nếu hai tế bào nấm men có hình thái, kích thước giống nhau tiếp hợp với nhau được gọi là tiếp hợp đẳng giao. Nếu hai tế bào nấm men khác nhau được gọi là tiếp hợp dị giao.

Nấm men là nhóm vi sinh vật phân bố rộng rãi trong thiên nhiên, tham gia vào các quá trình chuyển hóa vật chất, phân hủy chất hữu cơ. Hoạt tính sinh lý của nhiều loài nấm men được ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm, nông nghiệp và các ngành khác.

2.3. NẤM MỐC

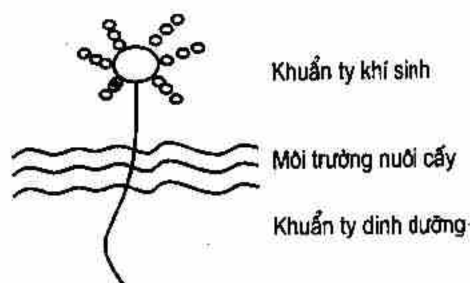
Nấm mốc là tên chung để chỉ tất cả các nhóm nấm không phải là nấm men, và các nấm lớn có mũ nấm (nấm rơm, nấm gõ). Nấm không phải là một loại thực vật và cũng không phải là mọt loại động vật. Khi quan sát nấm thấy một số điểm sau:

- Nấm không có màu xanh lục hay nói cách khác là không có diệp lục do đó không có khả năng tiến hành quang hợp như tổng hợp các chất dinh dưỡng cho bản thân.

- Nấm mốc có cấu tạo hình sợi phân nhánh, sợi này sinh trưởng ở đỉnh, khi phát triển tạo thành từng đám chằng chịt các sợi. Từng sợi đó được gọi là khuẩn ty. Khi phát triển trên môi trường đặc, khuẩn ty được phân ra làm 2 loại:

+ Khuẩn ty dinh dưỡng là loại ăn sâu vào môi trường để lấy nước và thức ăn, làm nhiệm vụ như chiếc rễ cây.

+ Khuẩn ty khí sinh là loại phát triển ra ngoài không khí trên bề mặt môi trường. Từ khuẩn ty khí sinh sẽ có một số sợi phát triển thành những cơ quan sinh sản đặc biệt mang bào tử. Ở phần lớn các loài nấm mốc khuẩn ty có vách ngăn, do đó cơ thể nấm mốc có cấu tạo đa bào. Còn một số loài nấm bậc thấp khuẩn ty không có vách ngăn, toàn bộ khuẩn ty coi như là một tế bào phân nhánh và còn được gọi là cơ thể đa nhân (hình 2-10).



Hình 2-10: *Nấm mốc*

Nấm mốc có thể sinh sản dưới nhiều hình thức khác nhau như:

+ Sinh sản dinh dưỡng: hình thành bào tử, phát triển bằng hạch nấm.

+ Sinh sản vô tính: hình thức bào tử túi và hình thức bào tử đính.

+ Sinh sản hữu tính: cũng như các sinh vật bậc cao.

Nấm mốc tham gia tích cực vào các quá trình chuyển hóa vật chất, khép kín các vòng tuần hoàn vật chất trong tự nhiên.

Khả năng chuyển hóa vật chất của nấm mốc được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là chế biến thực phẩm (sản xuất rượu, nước chấm...), công nghiệp dược phẩm. Nhưng mặt khác nấm mốc cũng làm giảm chất lượng hoặc phá hỏng thực phẩm, đồ dùng...

Một số lớn gây bệnh cho người và động vật. Trong nước số loài nấm không nhiều lắm, và bắt gặp chúng trong nguồn nước nhất là chỗ nước bẩn. Tại đó chúng phát triển mạnh và ảnh hưởng không tốt đến việc cấp nước.

2.4. TẢO

Tảo thuộc thành phần của thế giới vi sinh vật. Cùng với vi khuẩn, nấm, ... thực vật chúng tạo nên giới phi thực vật bậc thấp nhưng khác với các vi khuẩn và nấm, Tảo là

những thực vật có diệp lục, có khả năng tổng hợp được các hợp chất hữu cơ từ các yếu tố vô cơ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời.

Theo hệ thống phân loại hiện tại thì tảo chia ra làm 9 ngành:

1. Tảo lam (Cyanophyta).
2. Tảo lục (Chorophyta).
3. Tảo Silíc (Diatomeae).
4. Tảo vàng ảnh (Cherysophyta).
5. Tảo giáp (Pynophyta).
6. Tảo mắt (Euglenophyta).
7. Tảo roi lệch (Hererocontac).
8. Tảo đỏ (Rhodophyta).
9. Tảo nâu (Phaeophyta).

Mỗi ngành đều có những đặc điểm và nguồn gốc tiến hóa riêng. Các loài tảo khác nhau có hình dạng, kích thước rất khác nhau, chúng có các dạng sau:

- Dạng chuyển động (Motiletype): Bao gồm các cơ thể đơn bào có khả năng chuyển động, có dạng hình cầu, hình bầu dục, hình quả lê… Tiết diện ngang gần giống hình tròn. Tế bào đều có tiên mao. Ở dạng này bao gồm: tảo giáp, tảo vàng ánh, tảo mắt, tảo roi lệch, tảo lục. Các tế bào sinh sản có cấu tạo phức tạp.

- Dạng không chuyển động tạm thời (Palmela type): Bởi vì trong giai đoạn dinh dưỡng tảo mất khả năng di động. Khả năng này chỉ lập lại ở giai đoạn sinh sản. Dạng này thường thấp ở tảo lục và tảo vàng ánh. Khi tế bào mất tiên mao chúng chuyển sang phân chia liên tiếp và đồng thời phát triển bao nhầy chứa nhiều tế bào riêng rẽ.

- Dạng hạt (Cocoid type): ở nhiều loài tảo đơn bào chuyển động, cá thể mất tiên mao trước khi tiến hành phân chia tế bào để hình thành nen các cơ thể mới. Cá thể mới ngay từ đầu không có khả năng di động, ở thời kỳ sinh sản khả năng di động mới xuất hiện. Cấu trúc đó gọi là dạng hạt; tảo lục, tảo vàng ánh thuộc dạng này.

- Dạng sợi (Filamentou type): Đây là dạng rất phổ biến gồm những tế bào không di động tập hợp thành hình sợi đơn giản hoặc phân nhánh. Trong trường hợp đơn giản gồm một dãy tế bào hoàn toàn giống nhau và mỗi tế bào đều có khả năng sinh trưởng và phân chia.

Ngoài ra ở một số tảo lục và tảo đỏ sự sinh trưởng của sợi được thực hiện nhờ những tế bào phân chia ở phần gốc.

- Dạng bản (Thalloid type): Thấy ở một số tế bào tảo lục, tảo nâu và tảo đỏ. Cơ thể của tảo lúc này gọi là bản (cơ quan dinh dưỡng đơn giản). Cấu trúc bản dạng bản được hình thành từ dạng sợi. Ở đây các tế bào phân chia theo chiều ngang và chiều dọc và kết quả tạo nên dạng bản. Tảo dạng bản có chiều dày gồm hai lớp tế bào đôi khi hình thành dạng ống.

- Dạng dị sợi (Heterotrichouc type): Là do sự phức tạp hóa sau này của cấu trúc dạng sợi. Tảo có cấu trục điển hình dạng dị sợi được đặc trưng là các loài: tảo vàng ánh, tảo nâu, tảo đỏ, tảo lam và đặc biệt là tảo lục. Cấu trúc dạng dị sợi có tính chất vĩnh viễn hoặc chỉ là một giai đoạn của quá trình phát triển. Cấu trúc của tảo được tạo nên do hai hệ thống: hệ thống nằm ngang bám ở trên giá thể là nơi mà các sợi của hệ thống thẳng sẽ phát triển. Hệ thống thẳng gồm một hay nhiều sợi đơn giản hay phân nhánh kéo dài, trên các sợi này mang các cơ quan sinh sản đôi khi biến thành lông.

- Dạng vô bào (Siphoneous): Một số ít loài tảo cơ thể của chúng không phân hóa thành các tế bào riêng rẽ, không có vách ngăn cách mà toàn bộ chỉ là một tế bào duy nhất chiếm một lượng lớn các nhân (kích thước vài cm). Dạng vô bào hình ống đặc trưng cho các loài tảo vùng biển. Những loài ở nước ngọt cơ thể có dạng vô bào hình sợi phân nhánh hoặc hình cầu có rễ giả.

- Dạng có cấu trúc tiến hóa: Có một số tảo sống ở nước ngọt có cấu trúc đặc biệt được gọi là kiểu mẫu của tiến hóa bậc cao. Cấu trúc này thường thấy ở ngành tảo lục. Đối với tảo đỏ ở nước ngọt cấu trúc gồm có một trục chính, quanh đó là một lớp nhu mô giả, như vậy có cấu tạo đơn giản. Trong trường hợp khác trục trung tâm bao gồm nhiều sợi hợp lại được gọi là cấu trúc đa trục, đây là đặc điểm của nhiều loại tảo biển thuộc ngành tảo nâu và đỏ.

- Dạng có lối sống bì sinh, nội sinh và kí sinh:

+ Dạng có lối sống bì sinh: thường gặp là các loài tảo mọc trên các cây đang sống hay trên các loài tảo lớn khác, các loài tảo sống ven bờ biển mọc trên các hòn đá.

+ Dạng có lối sống nội sinh: là một số loài tảo sống bên trong cơ thể của các thực vật khác như tảo lục nằm trong mô của bèo tấm...

+ Dạng có lối sống kí sinh là các loài tảo do cơ thể mất đi các sắc tố quang hợp nên chúng sống kí sinh, sống nhờ trên sản phẩm dinh dưỡng của các thực vật và động vật. Ví dụ: tảo lục, tảo đỏ, tảo lam sống cộng sinh với nấm để cấu trúc thành địa y.

Đa số các loài tảo cơ thể chúng chỉ là một tế bào duy nhất hay cấu tạo từ nhiều tế bào giống nhau hoàn thành các chức năng giống nhau. Ở những cơ thể đa bào thì các tế bào đã bắt đầu với mức độ đơn giản có sự phân hóa về chức năng trong cơ thể. Một tế bào điển hình thường được bao quanh bởi nhiều lớp màng, ngoài cùng là lớp nhầy hay dịch nhầy, dưới lớp này là lớp thành tế bào và bên trong là lớp màng nguyên sinh chất. Các lớp màng bao bọc lấy nhân và tế bào chất. Trong tế bào chất bao gồm các cơ quan con như: sắc thể, ty thể, chất hòa tan, Ribôxôm, mezôxôm... Ngoài ra trong tế bào chất còn có nước, các chất hữu cơ (mỡ, hydrátcacbon...), chất vô cơ (K, Ca...). Tế bào chất có tính chuyển động, tính thấm và thành phần thay đổi theo môi trường bên ngoài. Nhân là cơ quan con quan trọng nhất của tế bào tảo là trung tâm của các quá trình hóa học điều khiển các hoạt động sống của tế bào. Nói chung sự khác nhau giữa cấu tạo nhân tế bào tảo với thực vật bậc cao là rất ít.

Tảo có 3 phương pháp sinh sản: sinh sản dinh dưỡng, sinh sản vô tính và sinh sản hữu tính.

Tảo là sản phẩm chứa nhiều chất dinh dưỡng. Hiện nay người ta đã nuôi dưỡng, sản xuất các loại tảo có tính chất công nghiệp làm nguồn thức ăn bổ sung prôtêin và vitamin cho người và gia súc. Những nghiên cứu gần đây cho thấy nhiều loại tảo đơn bào có khả năng rất lớn trong việc đấu tranh để bảo vệ sự trong sạch của các nguồn nước. Điều đó có ý nghĩa quan trọng trong tương lai, đặc biệt khi công nghiệp hóa phát triển mạnh.

2.5. NGUYÊN SINH ĐỘNG VẬT

Động vật nguyên sinh là động vật hiển vi đơn bào, tất cả các chức năng sống (dinh dưỡng, hô hấp, sinh sản...) đều được thực hiện trong một tế bào.

Động vật nguyên sinh theo phương thức chuyển động được chia làm ba loài:

- Trùng Sarcodina.
- Trùng roi Mastigophora hay Flagellata.
- Trùng tơ Ciliata hay Infusoria.

Tế bào chất của nguyên sinh động vật được bao bọc bởi lớp màng mỏng nhưng đặc được gọi là vỏ bọc, da bọc. Các nguyên sinh động vật mà lớp da này không phân biệt được thì được gọi là động vật nguyên sinh trần. Lớp da bọc này cấu tạo từ các chất mỡ và thực hiện chức năng của màng thẩm thấu. Lớp da này có thể nhẵn và nhám khi rắn lại tạo thành mai. Nhiều loại động vật nguyên sinh có cấu tạo lớp ngoài từ nguyên sinh chất. Lớp ngoài này có hình dáng mai hoặc vỏ bọc. Trong quá trình sinh trưởng và phát triển khi phân chia động vật sẽ vứt vỏ bọc và làm vỏ mới bao bọc cơ thể.

Phía ngoài lớp da là các cơ quan vận động của động vật nguyên sinh, đó là: tiên mao hoặc chu mao.

Bên trong lớp da là nguyên sinh chất và nhân. Trong nguyên sinh chất có các ống (vacuol) thực hiện các chức năng khác nhau: ống chuyển hóa thức ăn, ống chứa các chất thải để thải ra ngoài. Ngoài ra còn có các hạt chứa chất dự trữ cần thiết cho cơ thể.

Động vật nguyên sinh không có các cơ quan cảm giác phức tạp. Song chúng nhạy cảm đối với sự thay đổi của môi trường bên ngoài như: nhiệt độ, ánh sáng, các chất hóa học...

Trong nước động vật nguyên sinh hấp thụ ôxi hòa tan. Các chất độc hại (cacbonic và các hợp chất khác) thoát ra ngoài cơ thể qua bề mặt và ống co bóp. Phần lớn các động vật nguyên sinh chỉ tiêu hóa được các thức ăn hòa tan. Vì vậy khi chúng ăn các chất rắn, chúng phải chuyển hóa các chất đó thành dạng hòa tan. Các thức ăn của động vật nguyên sinh chủ yếu là vi khuẩn và các chất lơ lửng nhỏ, do đó chúng đóng vai trò quan trọng trong quá trình làm trong nước.

Động vật nguyên sinh sinh sản bằng cách chia đôi tế bào, đối với động vật nguyên sinh có tiên mao ở một đầu được chia dọc, còn động vật nguyên sinh có chu mao được

chia ngang. Mỗi phần tế bào đều có đầy đủ các cơ quan sinh lý và mang tính di truyền từ tế bào mẹ. Một số động vật nguyên sinh còn có khả năng sinh sản hữu tính.

Động vật nguyên sinh thường có trong nước thải, trong bùn, trong nước sông hồ và trong các công trình xử lý nước thải. Chúng phát triển trong điều kiện hiếu khí và tham gia tích cực vào quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ trong các công trình xử lý nước thải trong điều kiện tự nhiên hay nhân tạo. Song nguyên sinh động vật cũng là một tác nhân truyền bệnh cho người và động vật.

2.6. RICKETXI VÀ MYCOPLASMA

2.6.1. Ricketxi

Ricketxi được phát hiện trong máu, huyết tương và bạch cầu của người bị bệnh sốt phát ban. Ricketxi là những vi sinh vật nhỏ bé có kích thước nhỏ hơn vi khuẩn, hình que hoặc hình cầu hoặc hình sợi.

Ricketxi thuộc loại gram âm, có đời sống kí sinh bắt buộc. Một số phát triển trong tế bào chất của tế bào chủ. Một số lại phát triển trong nhân tế bào.

Ricketxi không phát triển được trên các môi trường tổng hợp. Cơ thể Ricketxi bao gồm: prôtêin, lipít trung tính, phốtpholipít, hyđrát cacbon và AND.

Ricketxi có sức đề kháng yếu đối với nhiệt độ, khi đun nóng đến $80^{\circ}C$ sẽ bị chết sau 1 phút, đến 100°C thì chết sau 30 giây. Nhưng có thể sống khá lâu trong nhiệt độ lạnh. Ricketxi mẫn cảm nhanh với môi trường phản ứng axit, pH = 4,1 làm mất hoàn toàn khả năng phát triển. Ricketxi cũng rất mẫn cảm với foocmol và các chất sát trùng.

2.6.2. Mycoplasma

Mycoplasma là loại vi sinh vật gây ra bệnh viêm phổi và màng phổi. Chúng có kích thước xấp xỉ các vi khuẩn loại nhỏ. Các vi sinh vật này không giống với các loại ricketxi và virút ở chỗ chúng có thể phát triển được ở môi trường không có các tế bào sống.

Cơ thể của chúng thuộc loại nhiều hình thái: hình cầu, hình elíp, hình sợi hay hình sao.

Mycoplasma chưa có thành tế bào vững chắc như ở vi khuẩn, vì vậy chúng dễ biến đổi hình dạng. Mycoplasma thuộc loại gram âm, trong cơ thể của chúng không có những chất đặc trưng, chỉ có các hạt ribôxôm và những sợi nhân.

Mycoplasma có 2 hình thức sinh sản:

- Cách thứ nhất từ một thể hình cầu cơ thể phát triển thành những tế bào hình sợi.

- Cách thứ hai cũng từ một thể hình cầu phát triển thành một thể hình vô quy tắc. Thể này về sau phát triển to ra. Ngoài ra Mycoplasma cũng có khả năng nảy chồi, các chồi sau đó tách ra nhưng vẫn nối với cơ thể mẹ bằng những sợi nhỏ tạo thành một hình sợi phân nhánh.

Mycoplasma thuộc loại hiếu khí và hiếu khí tùy tiện. Chúng không phát triển được ở nhiệt độ nhỏ hơn 30°C và bị tiêu diệt khi nhiệt độ 45 - 55°C trong thời gian 15 phút. Mycoplasma rất mẫn cảm với tia tử ngoại, sự khô cạn và thuốc sát trùng.

Ricketxi và Mycoplasma không có vai trò gì trong quá trình làm sạch nước.

2.7. VI RÚT

Vi rút (siêu vi khuẩn) là nhóm vi sinh vật có đặc tính chung sau:

- Có kích thước vô cùng nhỏ bé.
- Không có cấu tạo tế bào (vô bào).
- Thành phần hóa học rất đơn giản, chỉ bao gồm prôtêin và axit nucléic.
- Không có khả năng sinh sản trong môi trường dinh dưỡng tổng hợp.
- Kí sinh nội bào.

Một số có khả năng tạo thành tinh thể.

Virút có nhiều hình dáng khác nhau. Virút gây bệnh cho người và động vật, thường có dạng hình cầu, hình trứng, hình khối hộp... Virút gây bệnh cho thực vật có dạng hình gậy.

Virút có kích thước vô cùng nhỏ bé, dao động trong khoảng 10-450nm nên có thể đi qua màng lọc vi khuẩn. Nhờ kính hiển vi điện tử có độ phóng đại lớn, có thể xác định kích thước của vi rút có kích thước phân tử và quan sát được cấu tạo của chúng.

Vi rút có cấu tạo rất đơn giản. Bất kỳ một loại vi rút nào cũng có cấu tạo bởi vỏ là prôtêin, nhân là axit nuclêic. Vỏ ptôtêin có tác dụng: bảo vệ và chống lại các tác hại bên ngoài. Có ezym phá hủy thành tế bào chủ để vào trong nhân là axit nucléic: Quyết định tính chất gây bệnh, có khả năng di truyền và khả năng biến dị.

Vai trò của vi rút trong quy trình xử lý nước chưa được phát hiện và nghiên cứu.

Chương 3

CÁC QUÁ TRÌNH SINH LÝ CỦA VI SINH VẬT

3.1. QUÁ TRÌNH DINH DƯỠNG

3.1.1. Thành phần hoá học của vi sinh vật

Thành phần hoá học của vi sinh vật thường không giống nhau:

- Các loài vi sinh vật khác nhau có thành phần hoá học khác nhau.

- Chu kỳ sống khác nhau, thành phần hoá học của chúng cũng khác nhau.

- Điều kiện nuôi cấy, môi trường nuôi cấy, nhiệt độ, pH khác nhau thành phần hoá học cũng khác nhau.

Thành phần hoá học trung bình của vi sinh vật bao gồm:

3.1.1.1. Nước

Trong tế bào, nước chiếm 45 - 85% trọng lượng tế bào. Nước tham gia các quá trình sau:

- Tham gia vào quá trình trao đổi chất của tế bào. Do có nước các quá trình thuỷ phân được xảy ra, các chất được hoà tan. Do có nước mà các chất bên ngoài dễ dàng vào trong tế bào và các chất thải từ trong tế bào có thể ra ngoài tế bào.

- Đảm bảo cho tế bào ở trạng thái sinh lý bình thường. Nếu tế bào mất nước xảy ra hiện tượng co nguyên sinh chất, tế bào bị tiêu diệt. Nếu tế bào nhiều nước xảy ra hiện tượng trương tế bào. Cả hai trường hợp này ảnh hưởng lớn đến sinh lý của vi sinh vật.

Nước trong tế bào thường ở hai dạng: trạng thái tự do và trạng thái liên kết. Ở trạng thái tự do nước dễ bị mất.

3.1.1.2. Các chất hữu cơ

Các chất hữu cơ chiếm một tỷ lệ lớn trong tế bào vi sinh vật, chiếm tới 90 - 97% trọng lượng khô của tế bào, bao gồm: prôtit, gluxit, lipit, và một số chất khác.

a) Prôtit

Thành phần prôtit trong tế bào thay đổi tuỳ theo từng loại, từng giống và còn thay đổi theo từng thời kỳ sinh trưởng, điều kiện nuôi cấy. Thành phần prôtit dao động trong khoảng 50 - 80%. Prôtit là thành phần cơ bản để cấu tạo nên tế bào sống, tham gia trong thành phần của chất xúc tác sinh học (enzym). Prôtit là thành phần không thể thiếu được trong cơ thể sinh vật, gồm ba loại quan trọng:

- *Nuclêoproteit:* Thường tồn tại dưới hai dạng axit nucleic đó là ADN (axit Dezôxiribo nuclêic), ARN (axit Rubonucleic). Axit nucleic thường nằm trong nhân, chủ

yếu là ADN làm nhiệm vụ điều khiển các thông tin di truyền. Còn ARN ở trong bào tương, ARN phân ra làm 3 loại: ARN vận chuyển, ARN thông tin, ARN riboxom.

- *Lipoproteit:* đó là lipit hoặc lipoit, chúng không hoà tan trong nước. Trong tế bào tồn tại dưới dạng riêng biệt ở trạng thái bán lỏng. Lipoproteit có trong thành phần màng tế bào chất làm nhiệm vụ điều khiển sự xâm nhập của các chất vào tế bào.

- *Enzym:* Enzym là protit có hoạt tính sinh học, nghĩa là enzym tham gia xúc tác các phản ứng sinh hoá trong mọi cơ thể. Enzym có nhiều loại khác nhau, người ta chia enzym thành các nhóm do cơ chế tác dụng của chúng. Enzym được tạo thành trong tế bào và cư trú luôn trong đó được gọi là enzym nội và chúng thực hiện những quá trình chuyển hoá khác nhau. Enzym khác được tách khỏi tế bào ra ngoài môi trường được gọi là enzym ngoại, thực hiện những chuyển hoá ngoài môi trường.

b) Gluxit

Gluxit trong tế bào vi sinh vật ít hơn lượng protit, gluxit có khá nhiều trong các cơ quan khác nhau của tế bào. Gluxit thường là chất cung cấp năng lượng cho quá trình chuyển hoá nhờ những hệ enzim khác nhau. Mặt khác gluxit còn tham gia thành phần các chất dự trữ và đồng thời cùng với protit tạo nên thành phần xây dựng của tế bào.

c) Lipit và lipoit

Thường tập trung ở nguyên sinh chất và màng tế bào. Lượng lipit trong tế bào thường rất nhỏ, nhưng đóng vai trò quan trọng đối với sự sống của vi sinh vật như: tham gia điều chỉnh quá trình xâm nhập các chất vào tế bào, tham gia vai trò bảo vệ tế bào khỏi tác động bên ngoài. Ngoài ra lipit kết hợp với các chất khác tạo thành các phức chất (ví dụ: photphat lipit) có ý nghĩa quan trọng trong quá trình trao đổi chất.

3.1.1.3. Các chất khoáng

Ngoài nước và các chất hữu cơ trong thành phần của tế bào vi sinh vật còn thấy các chất khoáng khác nhau. Trong đó đáng kể nhất là phốtpho, tiếp theo là kali, natri, manhê, lưu huỳnh, canxi, sắt... Các chất khoáng tham gia vào thành phần của các enzym, tham gia vào một số thành phần của cá thể và một số có tác dụng điều hoà quá trình trao đổi chất như natri, kali.

3.1.1.4. Các chất khác

Trong tế bào ngoài các chất trên ra, tế bào còn chứa nhiều chất khác như vitamin, các axit hữu cơ, các axit amin, các chất sinh trưởng và một số chất khác nữa.

3.1.2. Sự dinh dưỡng của vi sinh vật

3.1.2.1. Các nhóm dinh dưỡng cơ bản

Trong thành phần các chất dinh dưỡng, không phải toàn bộ đều có tác dụng giống nhau. Một số làm nhiệm vụ cung cấp cho cơ thể để xây dựng nên thành phần cơ bản của tế bào, một số khác lại cung cấp cho cơ thể dưới dạng năng lượng, một số lại chỉ có tác dụng làm điều hoà quá trình trao đổi chất và cũng có các chất vừa có tác dụng cung cấp

năng lượng lại vừa để xây dựng tế bào. Vì vậy các chất dinh dưỡng được chia làm những nhóm sau:

a) Các chất làm mục đích xây dựng

- Muối khoáng: Vi sinh vật rất cần muối khoáng nhưng với một lượng nhỏ. Vai trò cơ bản của các chất khoáng là tham gia trong thành phần của một số enzym.

- Nitơ phân tử: Nhờ có nitơ phân tử mà các loại vi khuẩn cố định đạm có thể chuyển hoá để tạo thành các hợp chất cơ bản cho cơ thể như nhóm amin (-NH_2) và nhóm imin (-NH-).

- Hợp chất cacbon: Prôtêin, axit nuclêic và các hợp chất hữu cơ khác xây dựng nên cơ thể vi sinh vật đều là hợp chất chứa cacbon. Vì vậy vấn đề chuyển hoá các nguồn thức ăn cacbon thành các thành phần hữu cơ của tế bào vi sinh vật chiếm vị trí hàng đầu trong dinh dưỡng của vi sinh vật.

- Các chất sinh trưởng: Một số vi sinh vật muốn phát triển cần phải được cung cấp những chất sinh trưởng nào đó. Chất sinh trưởng là những chất hữu cơ cần thiết đối với hoạt động sống mà một loại vi sinh vật không tự tổng hợp được để tạo thành chúng từ các chất khác. Như vậy những chất được coi là chất sinh trưởng đối với loại vi sinh vật này có thể không phải là chất sinh trưởng đối với loại vi sinh vật khác. Và hầu như không có chất nào là chất sinh trưởng chung đối với tất các loại vi sinh vật.

b) Các chất cung cấp năng lượng

- Hiđrô: việc ôxi hoá hiđrô nhờ ôxi không khí và nhờ sun phát là nguồn cung cấp năng lượng cho một vi sinh vật.

- Sunfua hiđrô (H_2S) và tro sunfat tham gia vào quá trình trao đổi năng lượng của một số vi khuẩn quang hợp màu lục.

c) Các chất vừa cung cấp năng lượng vừa xây dựng

- Gluxit, protit và nhiều chất hữu cơ khác, chúng được đồng hoá nhờ vi sinh vật tổng hợp ra enzym (men). Sau đó vi sinh vật hấp thụ và chuyển hoá chúng.

- Các muối amôn, muối nitrat, muối sắt II và nhiều chất khoáng khác là nguyên liệu cung cấp năng lượng, một phần là nguyên liệu dùng trong xây dựng đối với vi sinh vật.

3.1.2.2. Cơ chế vận chuyển các chất dinh dưỡng qua màng tế bào

Để tồn tại, sinh trưởng và phát triển tế bào vi sinh vật phải thường xuyên trao đổi chất và năng lượng với môi trường bên ngoài. Do vi sinh vật không có cơ quan dinh dưỡng riêng nên các chất dinh dưỡng vào trong tế bào chủ yếu là được vận chuyển qua thành tế bào bằng hai cách sau:

- Thẩm thấu bị động: Trên thành tế bào vi sinh vật có những lỗ nhỏ có tác dụng là cho các chất dinh dưỡng vận chuyển vào trong tế bào từ môi trường bên ngoài nhờ áp suất thẩm thấu. Ngược lại các chất thải trong quá trình trao đổi chất cũng được thải qua lỗ này.

- Hấp thụ chủ động: Các thành phần dinh dưỡng không có khả năng xâm nhập vào tế bào, trong trường hợp này phải nhờ tới hệ permeaza hoá. Permeaza là các phân tử vận chuyển, các phân tử này sắp xếp trong thành tế bào sẽ liên kết với các phân tử chất hoà tan rồi chuyển dịch vào trong.

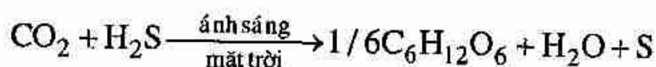
3.1.2.3. Phân loại vi sinh vật theo kiểu dinh dưỡng

Theo kiểu dinh dưỡng cacbon, vi sinh vật có thể chia ra làm những nhóm cơ bản sau:

a) Nhóm vi sinh vật tự dưỡng

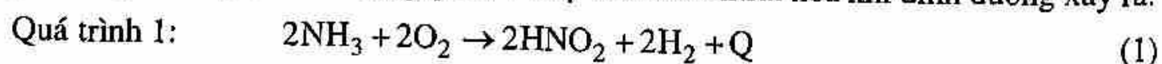
Đó là những vi sinh vật có khả năng sử dụng các chất vô cơ bên ngoài để tiến hành những quá trình tổng hợp khác nhau. Nhìn chung quá trình này tổng hợp này tương tự như quá trình tổng hợp của cây xanh. Nhóm này lại được chia thành hai nhóm nhỏ:

- Nhóm vi sinh vật tự dưỡng quang năng: thường là những vi sinh vật có màu như vi khuẩn màu nâu và màu xanh. Quá trình hấp thụ CO_2 của những vi khuẩn này hoàn toàn giống ở thực vật nhưng khác nhau ở chỗ thực vật dùng nước để khử cacbon, vi sinh vật thì lại dùng sunfua hiđrô để khử cacbon. Sản phẩm cuối cùng là như nhau đó là gluco. Ví dụ:

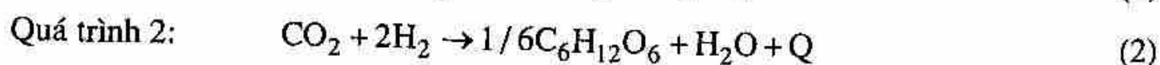


$$CO_2 + H_2S \xrightarrow[\text{mặt trời}]{\text{ánh sáng}} 1/6C_6H_{12}O_6 + H_2O + S$$

- Nhóm vi sinh vật tự dưỡng hoá năng: Đó là những vi khuẩn nitrat, vi khuẩn lưu huỳnh... trong quá trình sống chúng tự tổng hợp chất dinh dưỡng nhờ năng lượng của các phản ứng hoá học, do chúng gây ra. Ví dụ vi khuẩn nitrat hoá khi dinh dưỡng xảy ra:



Quá trình 1: $$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2 + Q \quad (1)$$



Quá trình 2: $$CO_2 + 2H_2 \rightarrow 1/6C_6H_{12}O_6 + H_2O + Q \quad (2)$$

b) Nhóm vi sinh vật dị dưỡng

Phần lớn vi sinh vật trong tự nhiên thuộc nhóm này. Các vi sinh vật thuộc nhóm này lấy nguồn cacbon chủ yếu từ các chất hữu cơ. Mỗi loại vi sinh vật có khả năng tiếp nhận các chất hữu cơ nhất định. Căn cứ vào khả năng tiếp nhận đó nhóm này cũng được chia làm các nhóm như sau:

- Nhóm vi sinh vật ký sinh: Đó là những vi sinh vật sống bám vào cơ thể chủ. Nếu không có cơ thể chủ chúng không thể sống và phát triển được. Chúng phát triển, sinh sản chủ yếu nhờ các chất của cơ thể chủ. Nhóm này gồm hầu hết các vi sinh vật gây bệnh.

- Nhóm vi sinh vật hoại sinh: Đây là những vi sinh vật sống nhờ sự phân huỷ các chất hữu cơ (xác động thực vật hoặc các chất hữu cơ khác). Nhóm này đóng vai trò quan trọng trong sự chuyển hoá vật chất trong thiên nhiên.

- Nhóm vi sinh vật dị dưỡng trung gian: Một số vi sinh vật vừa có khả năng đồng hoá các hợp chất vô cơ, vừa có khả năng đồng hoá các hợp chất hữu cơ, vừa có khả năng đồng hoá cacbonic.

3.2. QUÁ TRÌNH HÔ HẤP

3.2.1. Ý nghĩa của quá trình hô hấp

Quá trình hô hấp là một biểu hiện cơ bản của sự sống. Nhờ có hô hấp mà vi sinh vật mới phát triển và sinh sản được. Hay phát triển một cách khác nhờ có quá trình hô hấp mà năng lượng mới được giải phóng từ các hợp chất hoá học khác nhau ở các phản ứng hoá học khác nhau và các phản ứng hoá học mới được thực hiện.

Năng lượng trong qúa trình hô hấp được sử dụng như sau:

- 50% cung cấp cho các phản ứng để tạo thành các chất mới xây dựng tế bào.
- 20% để duy trì sự sống dùng cho các hoạt động của tế bào.
- 30% còn lại mất đi dưới dạng nhiệt lượng.

3.2.2. Các dạng hô hấp cơ bản

Hô hấp là một quá trình hết sức phức tạp, quá trình này xảy ra trong điều kiện có ôxi và cả trong điều kiện không có ôxi. Trên cơ sở đó quá trình hô hấp được chia làm 2 loại:

- Hô hấp yếm khí.
- Hô hấp hiếu khí.

Cả hai quá trình hô hấp này có những đặc điểm giống nhau:

- Cả hai quá trình đều sinh ra năng lượng. Năng lượng này cung cấp cho cơ thể sống hoạt động.
- Sản phẩm trung gian ban đầu đều giống nhau đó là axit piruvic ($CH_3COCOOH$).
- Quá trình chuyển hoá của hai kiểu hô hấp đều có sự tham gia của những hệ enzym ôxi hoá gần giống nhau.

Tuy nhiên giữa hai quá trình hô hấp này cũng có sự khác nhau:

- Hô hấp yếm khí là dạng hô hấp không có sự tham gia của ôxi. Vì vậy chất tách hiđrô ở đây không phải là ôxi. Còn hô hấp hiếu khí là có sự tham gia của ôxi, chất tách hiđrô ở đây là ôxi.
- Hô hấp hiếu khí là một quá trình được ôxi hoá hoàn toàn. Sản phẩm cuối cùng của quá trình là tạo thành CO_2 và H_2O. Ngược lại hô hấp yếm khí là quá trình ôxi hoá không hoàn toàn. Sản phẩm tạo thành là nhiều chất trung gian khác nhau chứ không phải là CO_2 và H_2O.
- Do sự ôxi hoá hoàn toàn nên quá trình hô hấp hiếu khí năng lượng được giải phóng hết. Còn quá trình hô hấp yếm khí năng lượng không được giải phóng hết. Hay nói cách khác hô hấp hiếu khí năng lượng giải phóng ra lớn hơn so với hô hấp yếm khí.

3.2.3. Phân loại vi sinh vật theo dạng hô hấp

Tuỳ theo kiểu hô hấp, các loài vi sinh vật có những đặc tính khác nhau. Hay nói cách khác, theo quan hệ với ôxi vi sinh vật có những đặc điểm khác nhau. Dựa vào mối quan hệ đó người ta chia ra thành các nhóm vi sinh vật khác nhau:

3.2.3.1. Nhóm vi sinh vật hiếu khí

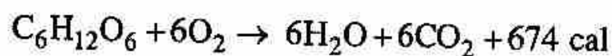
Đây là các loại vi sinh vật trong quá trình phát triển chúng cần phải được cung cấp ôxi. Đó là nhóm vi sinh vật bao gồm nấm mốc, tảo và một số vi khuẩn. Lượng ôxi cung cấp trong quá trình hô hấp này không hoàn toàn giống nhau đối với những loại vi sinh vật khác nhau hoặc ở những thời kỳ sinh trưởng khác nhau. Tất cả những điều đó phụ thuộc vào hệ enzym ôxi hoá khử của chúng.

Số lượng enzym ôxi hoá khử không lớn lắm. Do đặc điểm của cơ chất ban đầu (gluxit, lipit, axit amin) mà phản ứng ban đầu rất khác nhau. Song các phản ứng sau đều tiến hành theo sơ đồ chung với vận tốc rất lớn.

Ở một số sinh vật hệ enzym ôxi hoá rất ít vì thế cơ chế ôxi hoá cơ chất của chúng rất đơn giản. Trong trường hợp này ôxi hoá được chuyển qua một loạt chất trung gian và được ôxi hoá để tạo thành peoxit hiđrô (H_2O_2). Peoxit hiđrô dùng để ôxi hoá những chất đặc hiệu.

Ở những loài khác trong tế bào chưa đầy đủ hệ enzym ôxi hoá. Trong trường hợp này ôxi hoá H_2 xảy ra rất phức tạp qua một số khâu trung gian. Sự ôxi hoá có thể xảy ra theo 2 hướng sau:

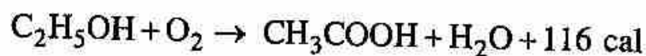
- Phản ứng ôxi hoá hoàn toàn:



$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6H_2O + 6CO_2 + 674 \text{ cal}$$

Như vậy một phân tử Glucoza khi bị ôxi hoá hoàn toàn sẽ giải phóng ra một năng lượng cần thiết để tổng hợp ra chúng.

- Phản ứng ôxi hoá không hoàn toàn:



$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O + 116 \text{ cal}$$

Phản ứng trên tạo thành sản phẩm trung gian đó là CH_3COOH. Năng lượng trong trường hợp này giải phóng ra ít hơn. Nếu tiếp tục cung cấp ôxi thì sẽ xảy ra ôxi hoá hoàn toàn.

3.2.3.2. Nhóm vi sinh vật yếm khí

Những vi sinh vật nhóm này trong quá trình phát triển không cần có mặt của ôxi không khí. Đó là Micoecus denitricans và các vi khuẩn dạng Desulfovibro và Desulfotomaculum. Quá trình chuyển hoá các chất trong điều kiện yếm khí gọi là quá trình lên men.

Lên men là quá trình qua đó hiđrô tách ra khỏi cơ chất được chuyển tới chất nhận cuối cùng là chất hữu cơ.

Lên men còn là quá trình ôxi hoá khử sinh học có nghĩa là ôxi hoá khử có enzym tham gia xúc tác. Vì thế mà quá trình lên men là một quá trình có thể điều hoà được. Mặt khác lên men là một quá trình trao đổi chất, qua con đường trao đổi chất mà cung cấp năng lượng và nguyên liệu tạo nền các bộ phận của tế bào.

Các vi sinh vật nhóm yếm khí sử dụng các hợp chất vô cơ dạng khoáng như nitrat, sunfat... làm chất nhận hydro. Các hợp chất này dễ nhường ôxi để chuyển sang dạng khử. Quá trình khử nitrat tạo thành nitrit và nitơ phân tử, khử sunfat tạo thành H_2S và các hợp chất khác. Còn đối với các chất hữu cơ được ôxi hoá bằng cách khử hiđrô, quá trình này được thực hiện nhờ men Itocromoxydaza và men Nitratreductaza.

Năng lượng giải phóng ra trong quá trình hô hấp yếm khí nhỏ hơn trong quá trình hô hấp hiếu khí 10%.

3.2.3.3. Nhóm vi sinh vật yếm khí tuỳ tiện

Ngoài hai nhóm trên còn một nhóm vi sinh vật trong điều kiện có không khí hay không có không khí cũng phát triển được. Điển hình của nhóm này là nấm men. Trong điều kiện có không khí nhóm vi sinh vật này sẽ chuyển hoá các chất cung cấp năng lượng và cacbon để xây dựng tế bào. Trong điều kiện không có ôxi sẽ xảy ra hiện tượng lên men để chuyển hoá đường thành rượu và các sản phẩm khác.

3.3. QUÁ TRÌNH SINH TRƯỞNG VÀ PHÁT TRIỂN

3.3.1. Khái niệm

Quá trình sinh trưởng và phát triển là đặc tính của sinh vật. Cũng như ở các sinh vật khác vi sinh vật cũng sinh trưởng và phát triển có nghĩa là vi sinh vật sẽ tăng kích thước tế bào và tăng nhanh khối lượng tế bào - gọi là sinh khối.

Tuy nhiên sinh trưởng và phát triển không phải bao giờ cũng diễn ra cùng một lúc, hay nói cách khác số lượng tế bào không phải lúc nào cũng tỉ lệ với sinh khối tạo thành. Qua thực tế thấy rằng trong môi trường nghèo chất dinh dưỡng tế bào vi sinh vật vẫn có khả năng sinh sản để tăng trưởng số lượng tế bào nhưng kích thước tế bào này nhỏ hơn rất nhiều so với tế bào trong điều kiện đầy đủ chất dinh dưỡng.

3.3.2. Sự sinh trưởng

Trong điều kiện môi trường nuôi cấy đầy đủ chất dinh dưỡng và thích hợp, tế bào vi sinh vật tăng nhanh về kích thước đồng thời sinh khối được tích luỹ nhiều. Trong quá trình sinh trưởng, vi sinh vật còn thay đổi rất nhiều về hình thái, sinh lý và hoạt tính sinh hoá.

Tốc độ sinh trưởng của vi khuẩn phụ thuộc vào điều kiện bên ngoài, đặc tính sinh lý và trạng thái tế bào. Sự sinh trưởng của một tế bào độc lập có thể theo dõi được dưới kính hiển vi.

Có nhiều phương pháp kiểm tra sự sinh trưởng của vi sinh vật trong quá trình nuôi cấy. Những phương pháp đó là:

- Đo kích thước tế bào non và tế bào trưởng thành.

- Xác định sinh khối tươi và sinh khối khô bằng phương pháp ly tâm và cân xác định trọng lượng.

- Xác định hàm lượng nitơ tổng hoặc xác định lượng cacbon tổng.

- Xác định các quá trình trao đổi chất thông qua các cấu tử tham gia quá trình đó, lượng ôxi tiêu hao, lượng cacbonic sản sinh ra và các sản phẩm của quá trình lên men.

3.3.3. Sự phát triển

Các vi sinh vật sinh sản bằng phương pháp phân đôi tế bào, trong một khoảng thời gian ngắn sẽ cho một lượng sinh khối lớn. Vi sinh vật sinh sản theo phương pháp này, trong môi trường nuôi cấy sẽ không có tế bào già, bởi vì tế bào được phân chia thành hai, cứ như vậy tế bào lúc nào cũng ở trạng thái đang phát triển. Tế bào già chỉ được phát hiện trong môi trường thiếu chất dinh dưỡng và tế bào vi sinh vật không có khả năng sinh sản nữa.

Để xác định khả năng phát triển của vi sinh vật hiện nay có nhiều phương pháp khác nhau:

- Xác định số lượng tế bào bằng phương pháp đếm trực tiếp trên kính hiển vi hay gián tiếp trên mặt thạch.

- Đo độ đục của tế bào trong dung dịch nuôi cấy trên cơ sở xây dựng một đồ thị chuẩn của mật độ tế bào.

- Tính thời gian một thế hệ (một lần sinh sản). Thời gian cho một lần phân chia tế bào gọi là thời gian thế hệ (G) và được xác định:

$$G = \frac{t_1 - t_0}{n} \qquad (3\text{-}1)$$

trong đó: G - thời gian phân chia tế bào;

t_0 - thời gian bắt đầu phân chia;

t_1 - thời gian kết thúc phân chia;

n - số lần phân chia.

Số lần phân chia n được xác định:

$$n = \frac{\lg B_1 - \lg B_0}{\lg 2} \qquad (3\text{-}2)$$

trong đó: B_1 - số lượng tế bào sau nuôi cấy;

B_0 - số lượng tế bào bắt đầu nuôi cấy.

Số lần phân chia trong 1 giờ (C) hay còn gọi là hằng số tốc độ phân chia được tính:

$$C = \frac{n}{t_1 - t_0} = \frac{\lg B_1 - \lg B_0}{\lg 2(t_1 - t_0)} \qquad (3\text{-}3)$$

Mối quan hệ giữa thời gian thế hệ G và hằng số tốc độ C được biểu diễn:

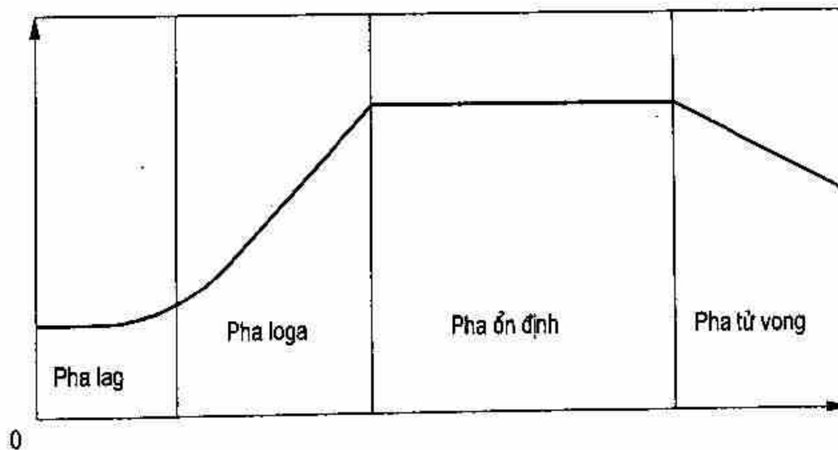
$$G = \frac{1}{C} \qquad (3\text{-}4)$$

3.3.4. Sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn trong điều kiện nuôi cấy tĩnh

Phương pháp nuôi cấy tĩnh hay phương pháp nuôi cấy theo chu kỳ là phương pháp nuôi cấy ở đó môi trường dinh dưỡng được giữ nguyên khi bắt đầu nuôi cấy đến khi kết thúc quá trình nuôi cấy mà không cho thêm chất dinh dưỡng mới vào. Đồng thời sản phẩm của quá trình lên men đó chỉ lấy ra khi hết quá trình nuôi cấy.

Sự phát triển và sinh trưởng của vi sinh vật trong hệ khép kín đó tuân theo một quy luật nhất định. Biểu thị quy luật sinh trưởng và phát triển trong hệ khép kín này bằng một đồ thị và được gọi là đồ thị sinh trưởng đơn hay đường cong sinh trưởng đơn.

Sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật trong hệ khép kín này có thể phân chia thành 4 giai đoạn:



Hình 3-1: Đường cong sinh trưởng của vi sinh vật trong điều kiện nuôi cấy tĩnh

- Giai đoạn 1: Giai đoạn này được gọi là pha lag. Pha ban đầu ở giai đoạn này được tính từ lúc bắt đầu nuôi cấy đến khi vi sinh vật bắt đầu sinh trưởng và phát triển nhanh. Ở giai đoạn này vi sinh vật chưa tiến hành sinh sản mà chỉ xảy ra quá trình thích nghi với môi trường nuôi cấy. Kích thước các tế bào tăng dần do sự trao đổi chất với môi trường rất mạnh. Thời gian pha này ít hay nhiều phụ thuộc rất nhiều vào tuổi sinh lý của từng giống vi sinh vật nuôi cấy. Trong pha lag vi sinh vật chưa phân chia mà nó thích nghi dần với điều kiện môi trường.

Giai đoạn 2: giai đoạn này gọi là pha cấp số - pha log. Pha này vi sinh vật sinh trưởng và phát triển theo luỹ thừa (cấp số nhân), tốc độ sinh sản đạt cực đại được biểu thị bằng phương trình:

$$B_1 = B_0 \cdot 2^n \qquad (3\text{-}5)$$

Trong thực tế để biểu thị tổng số tế bào người ta không sử dụng các con số tuyệt đối bởi vì đó là những giá trị rất lớn. Thường thường người ta sử dụng logarit của nó:

$$\lg B_1 = \lg B_0 + n\lg 2 \qquad (3\text{-}6)$$

Trong pha này các chất dinh dưỡng giảm đi rất nhanh do sự đồng hoá chất dinh dưỡng bởi vi sinh vật rất mạnh, còn các sản phẩm của quá trình trao đổi chất thì được tích luỹ lại. Ở giai đoạn này vi sinh vật tiến hành tổng hợp enzim với số lượng và chất lượng rất cao. Vì vậy trong quá trình sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật thành phần môi trường luôn thay đổi.

- Giai đoạn 3: Là giai đoạn cân bằng hay pha ổn định. Trong pha này quần thể vi sinh vật ở trạng thái cân bằng động, tổng số tế bào mới sinh ra bằng tổng số tế bào cũ chết đi. Các chất dinh dưỡng trong môi trường nuôi cấy giảm một cách rõ rệt, các sản phẩm tạo ra do quá trình trao đổi chất được tích luỹ trong môi trường rất lớn. Sinh khối trong pha này được gọi là cao nhất trong quá trình nuôi cấy.

- Giai đoạn 4: được gọi là pha tử vong, bởi vì sau khi đạt được trạng thái ổn định, khả năng sống của tế bào bị giảm. Trong pha này số lượng tế bào sinh ra và tế bào tử vong không cân bằng. Số lượng tế bào tử vong tăng rất nhanh. Nguyên nhân của hiện tượng tế bào tử vong là:

+ Chất dinh dưỡng trong môi trường giảm và dần đến hết. Vi sinh vật không đủ chất dinh dưỡng để duy trì quá trình trao đổi chất.

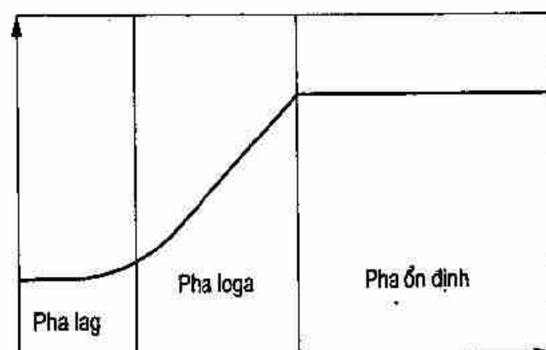
+ Các sản phẩm tạo ra từ sự trao đổi chất tích luỹ lại làm cho tính chất của môi trường thay đổi gây ức chế quá trình trao đổi chất của tế bào.

+ Các tế bào đến giai đoạn già: tốc độ tử vong của tế bào liên quan trực tiếp đến thực tế vi sinh vật học và kỹ thuật. Đó là vấn đề bảo quản các chủng vi sinh vật về mặt lý thuyết (các chủng và các biến chủng đặc biệt) và về kỹ thuật (các chủng sinh chất kháng sinh, axit amin, vitamin... với sản lượng cao)

3.3.5. Sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn trong điều kiện nuôi cấy liên tục

Phương pháp nuôi cấy liên tục là phương pháp người ta đưa liên tục vào môi trường nuôi cấy vi sinh vật các chất dinh dưỡng mới đồng thời các sản phẩm thừa của trao đổi chất luôn luôn được lấy khỏi môi trường nuôi cấy đó. Do đó vi sinh vật luôn ở trong điều kiện ổn định về chất dinh dưỡng cũng như sản phẩm trao đổi chất. Người ta có thể điều khiển sự phát triển của quần thể vi sinh vật bằng cách điều chỉnh tốc độ cung cấp môi trường. Vi sinh vật sinh trưởng và phát triển trong môi trường nuôi cấy liên tục sẽ có một quy luật riêng, do đó quá trình tăng sinh khối cũng có quy luật riêng. Quá trình tăng sinh khối trong điều kiện nuôi cấy liên tục cũng trải qua giai đoạn thích ứng ban đầu (pha lag) giai đoạn tăng sinh khối (pha log) nhưng sau đó tổng lượng sinh khối sẽ không thay đổi.

Vì vậy nuôi cấy liên tục là hệ thống mở có khuynh hướng dẫn đến việc thiết lập một sự cân bằng động.



Hình 3-2: Đường cong sinh trưởng của vi sinh vật trong điều kiện nuôi cấy liên tục

3.4. CÁC YẾU TỐ BÊN NGOÀI ẢNH HƯỞNG ĐẾN HOẠT ĐỘNG CỦA VI SINH VẬT

3.4.1. Ảnh hưởng của các yếu tố lý học

3.4.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Quá trình trao đổi chất của vi sinh vật có thể xem là kết quả của các phản ứng hoá học. Bởi vì các phản ứng này phụ thuộc chặt chẽ vào nhiệt độ, nên yếu tố nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến các quá trình sống của tế bào.

Để phát triển mỗi một loại vi sinh vật phát triển trong một khoảng nhiệt độ nhất định. Ngoài khoảng nhiệt độ đó ra vi sinh vật sẽ bị hạn chế sự phát triển. Thực tế cho thấy nhiều vi sinh vật có thể phát triển trong khoảng nhiệt độ từ -18°C ÷ 140°C.

Đối với nhiệt độ thấp thường không gây cho vi sinh vật chết ngay mà tác động lên khả năng chuyển hoá các hợp chất làm ức chế hoạt động các hệ enzim, làm thay đổi khả năng trao đổi chất, vì thế vi sinh vật mất khả năng phát triển và sinh sản sẽ bị chết từ từ. Dựa vào đặc tính này mà người ta tiến hành bảo quản, cất giữ thực phẩm, giống vi sinh vật ở nhiệt độ thấp.

Đối với nhiệt độ cao thường gây chết vi sinh vật một cách nhanh chóng. Đa số vi sinh vật bị chết ở 60°C - 80°C, một số khác chết ở nhiệt độ cao hơn. Nhiệt độ cao thường gây ra biến tính protit, làm hệ enzym không hoạt động được, vi sinh vật sẽ bị tiêu diệt. Lợi dụng đặc tính này, người ta tiến hành sấy khô để bảo quản thực phẩm, đun sôi nước để diệt trùng.

Tuỳ theo quan hệ giữa vi sinh vật và nhiệt độ có thể chia vi sinh vật thành các nhóm như sau:

- Nhóm vi sinh vật ưa lạnh: Đó là những vi sinh vật có khả năng phát triển ở nhiệt độ lạnh. Nhiệt độ tối ưu cho nhóm này là 15°C - 20°C và thường gặp ở trong nước biển, các hồ sâu và suối nước lạnh.

- Nhóm vi sinh vật ưa ấm: Đó là những vi sinh vật phát triển ở nhiệt độ trung bình. Nhiệt độ tối ưu cho nhóm phát triển này là 25°C - 36°C. Nhóm này gồm những vi sinh vật dạng hoại sinh, kí sinh gây bệnh cho người và động vật.

- Nhóm vi sinh vật ưa nóng: Đó là những vi sinh vật phát triển ở nhiệt độ tương đối cao. Nhiệt độ tối ưu nhóm vi sinh vật này phát triển là 50°C - 60°C. Nhóm này gồm những vi sinh vật phát triển ở đường tiêu hoá động vật, phát triển trên bề mặt đất luôn có ánh sáng mặt trời, trong nguồn nước có nhiệt độ cao.

3.4.1.2. Ảnh hưởng của độ ẩm

Độ ẩm môi trường ảnh hưởng rất lớn đến sự phát triển và sinh sản của vi sinh vật. Với độ ẩm môi trường lớn hơn 20% thích hợp cho vi sinh vật phát triển. Nếu độ ẩm hạ thấp sẽ làm rối loạn quá trình sinh lý bình thường của vi sinh vật. Độ ẩm là một trong những yếu tố làm cho vi sinh vật tiếp nhận thức ăn dễ dàng, nhờ có độ ẩm phù hợp mà các chất dinh dưỡng dễ xâm nhập vào cơ thể, các hệ enzym thuỷ phân mới hoạt động được.

Lợi dụng đặc điểm này, người ta tiến hành sấy khô, phơi khô để làm giảm độ ẩm nguyên liệu hoặc làm khô không khí để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật.

3.4.1.3. Ảnh hưởng của ánh sáng

Ánh sáng từ mặt trời chiếu rọi xuống đất, gây ra những biến đổi hoá học và những tổn thương sinh học nếu tế bào hấp thụ. Vì vậy vi sinh vật phát triển trên bề mặt đất bị tiêu diệt rất nhanh trong khoảng vài phút đến một giờ.

Tác dụng chiếu sáng phụ thuộc vào bước sóng của tia sáng. Bước sóng càng ngắn khả năng tác dụng quang hoá càng mạnh, càng làm vi sinh vật dễ bị tiêu diệt. Các vi sinh vật gây bệnh thường nhạy cảm với ánh sáng.

Lợi dụng đặc tính này mà người ta thường phơi nắng các dụng cụ cần bảo quản, một mặt làm giảm độ ẩm, một mặt tiêu diệt những vi sinh vật trên bề mặt. Hoặc khi tắm nắng các vi sinh vật gây bệnh trên da người cũng bị tiêu diệt.

3.4.1.4. Ảnh hưởng của các tia năng lượng

Các tia năng lượng đều có khả năng tiêu diệt vi sinh vật mỗi tế bào của chúng hấp phụ. Mức độ gây hại tuỳ thuộc vào mức năng lượng trong lượng tử lại phụ thuộc vào chiều dài bước sóng của tia năng lượng. Bước sóng của các tia này khoảng 10000A^0 đó là tia tử ngoại, tia Rơngen, tia phóng xạ... Các tia này có năng lượng lớn. Khi các chất của tế bào hấp phụ chúng có thể làm bắn ra các electron từ các nguyên tử các chất của tế bào gây nên những biến đổi hoá học làm tế bào bị tiêu diệt. Nói chung các tia này có khả năng tiêu diệt vi sinh vật rất nhanh.

3.4.1.5. Ảnh hưởng của chất hoà tan

Nồng độ hoà tan gây ra áp suất thẩm thấu lên màng tế bào vi sinh vật và thường xảy ra hai trường hợp:

- Trong trường hợp chất hoà tan trong môi trường quá cao - môi trường ưu trương (hypertonic). Trong tế bào vi sinh vật xảy ra hiện tượng tách nước ra ngoài môi trường, vì thế tế bào xảy ra hiện tượng mất nước hay là co nguyên sinh chất và tế bào chịu trạng

thái khô sinh lý, làm mất khả năng trao đổi chất của tế bào và dẫn tới tế bào bị chết. Ứng dụng hiện tượng này người ta tiến hành bảo quản thực phẩm như muối dưa, ướp thịt, làm mứt.

- Trong trường hợp chất hoà tan trong môi trường quá thấp - môi trường nhược trương (hypotonic) nước sẽ xâm nhập tế bào, áp lực bên trong tế bào tăng lên. Tuy nhiên do có thành tế bào cứng nên ở vi sinh vật không xảy ra hiện tượng vỡ nguyên sinh chất và tế bào vi sinh vật sẽ thích ứng với điều kiện áp suất thẩm thấu môi trường thay đổi.

3.4.2. Ảnh hưởng của các yếu tố hoá học

3.4.2.1. Ảnh hưởng của pH

Độ pH của môi trường có ảnh hưởng trực tiếp tới vi sinh sinh vật và có ý nghĩa quyết định đối với sinh trưởng của nhiều vi sinh vật. Các ion H^+ và OH^- hoạt động mạnh nhất trong tất cả các ion, những biến đổi dù nhỏ nồng độ của chúng cũng làm ảnh hưởng tới việc tăng hoặc giảm khả năng thẩm thấu của tế bào. Cho nên việc xác định pH thích hợp ban đầu và việc duy trì pH cần thiết trong thời gian sinh trưởng của tế bào là rất quan trọng.

Các giá trị pH (nhỏ nhất, tối ưu, lớn nhất) cần cho sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật tương ứng với các giá trị pH cần cho hoạt động của nhiều men. Đối với vi khuẩn thuận lợi nhất là chúng phát triển trong môi trường trung tính hoặc kiềm. Đối với nấm men, nấm mốc thì phát triển ở môi trường axit yếu.

Giá trị pH của môi trường không những ảnh hưởng lớn đến sinh trưởng mà còn tác động mạnh đến các quá trình trao đổi chất. Màng tế bào chất của vi sinh vật, sự thẩm thấu các ion H^+ và ion OH^- là rất nhỏ, vì thế cho dù pH của môi trường bên ngoài dao động lớn, nhưng nồng độ của hai ion nói trên trong tế bào vẫn ổn định.

3.4.2.2. Ảnh hưởng của thế ôxi hoá khử (E_h)

Mức độ thoáng khí của môi trường được biểu thị bằng đại lượng πH_2:

$$rH_2 = -lg(H_2) \qquad (1)$$

trong đó: H_2 là áp suất riêng phần của hiđrô trong khí quyển (khác với pH = -lg[H^+] là nồng độ ion H^+)

Dung dịch nước bão hoà hyđrô có rH_2= 0, bão hoà ôxi có rH_2 = 41. Giá trị pH của môi trường có ảnh hưởng đến giá trị rH_2, sự phụ thuộc này được biểu thị bằng biểu thức:

$$rH_2 = \frac{E_h}{0,03} + 2pH \qquad (2)$$

trong đó: E_h thế ôxi hoá khử (V)

Thang giá trị rH_2 = 0 đến rH_2 = 4 xác định mức độ thoáng khí của môi trường. Cụ thể:

Các vi sinh vật kỵ khí bắt buộc có thể sinh sản ở những giá trị rH rất thấp (không lớn hơn 8 - 10). Các vi sinh vật hiếu khí hoặc kỵ khí tuỳ tiện ở giới hạn rH khá rộng (từ 0 - 30). Còn các vi sinh vật hiếu khí bắt buộc rH = 10 - 30. Các giá trị rH > 30 không có lợi cho sự sinh sản của ngay các vi sinh vật hiếu khí bắt buộc.

3.4.2.3. Ảnh hưởng của các chất diệt khuẩn

Nhiều chất hoá học có khả năng tiêu diệt vi sinh vật. Cơ chế tác dụng của chúng khác nhau và không đồng nhất, phụ thuộc vào bản chất của những chất đó và phụ thuộc vào từng loài vi sinh vật.

Các chất được ứng dụng trong kỹ thuật để tiêu diệt vi sinh vật gọi là chất diệt khuẩn. Chất diệt khuẩn thường dùng nhất là phenol và các hợp chất của nó, các ancol, halôgen, kim loại nặng, thuốc nhuộm, xà phòng, các chất tẩy rửa tổng hợp. Hoạt tính diệt khuẩn của các chất hoá học phụ thuộc trước hết vào cấu tạo, nồng độ và thời gian tác dụng của chúng đối với vi sinh vật.

Ngoài ra còn phụ thuộc vào loại vi sinh vật, thành phần hoá lý của môi trường và nhiệt độ của môi trường đó.

Ví dụ: este, alcol, dung dịch kiềm yếu tác dụng làm tan chất lipoit có trong thành phần tế bào. Muối kim loại nặng, axit, focmalin làm đông tụ protêin, làm thay đổi thành phần bào tương của vi sinh vật. Axit nitric, clo, permangalat, kali, các chất hữu cơ ôxi hoá mạnh có khả năng phá huỷ hẳn tế bào vi sinh vật. Còn các chất khác như glixerin, đường và muối với nồng độ cao gây ra áp suất thẩm thấu.

3.4.2.4. Ảnh hưởng của các sản phẩm trao đổi khí

Trong quá trình sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật cũng như nhiều vi sinh vật khác có hai quá trình đồng hoá và dị hoá. Hai quá trình này luôn luôn song song và tồn tại. Do quá trình dị hoá mà nhiều sản phẩm trao đổi chất của chúng có tác dụng ngược lại quá trình đồng hoá.

Các sản phẩm trao đổi chất thường có tác dụng rất độc hại đối với vi sinh vật. Bình thường các vi sinh vật lấy các chất dinh dưỡng trong môi trường đồng thời thải các chất cặn bã ra bên ngoài. Các chất thải này một mặt gây ra ức chế các quá trình hấp thụ thức ăn của vi sinh vật cụ thể là các chất này bao bọc xung quanh tạo thành một lớp làm cho các chất dinh dưỡng không đi vào trong tế bào được. Mặt khác chính các sản phẩm trao đổi này gây tác động ức chế sinh tổng hợp cá hệ enzym và làm ức chế hoạt động của enzym.

3.4.3. Ảnh hưởng của các yếu tố sinh học

3.4.3.1. Ảnh hưởng của quan hệ cộng sinh

Quan hệ cộng sinh là hiện tượng trong cùng một môi trường có hai hay nhiều cá thể của hai hay nhiều loài cùng sinh trưởng, cùng phát triển mà không gây ảnh hưởng lẫn nhau.

Trong các công trình làm sạch nước thải bằng phương pháp sinh học nhân tạo, thì những quần thể sinh vật, vi sinh vật sẽ cùng hấp thụ những chất dinh dưỡng cần thiết và sử dụng những chất đó trong quá trình trao đổi chất để xây dựng và nhận năng lượng. Kết quả các chất hữu cơ bị ôxi hoá, nước thải được làm sạch.

3.4.3.2. Ảnh hưởng của quan hệ đối kháng

Quan hệ đối kháng là hiện tượng mà trong cùng một điều kiện môi trường có một loài vi sinh vật trong quá trình sinh trưởng, phát triển sẽ lấn át loài khác, làm cho loài đó bị tiêu diệt.

Trong các công trình làm sạch nước thải sinh hoạt bằng phương pháp sinh học hiếu khí tự nhiên như cánh đồng tưới, cánh đồng lọc, ngoài các vi sinh vật từ nước thải đưa vào còn có các vi sinh vật có sẵn của đất. Hai loại vi sinh vật này chúng vừa có quan hệ cộng sinh vừa có quan hệ đối kháng. Lúc đầu lượng vi sinh vật của nước thải đưa vào chiếm tỉ lệ rất nhỏ so với lượng vi sinh vật của đất, sau một thời gian thì số lượng vi sinh vật của nước thải bằng số lượng vi sinh vật của đất. Điều đó chứng tỏ vi sinh vật của đất đã bị vi sinh vật từ nước thải tiêu diệt. Số còn lại cùng tồn tại và phát triển sẽ thực hiện quá trình tự làm sạch đất sau khi tưới nước thải.

3.4.3.3. Ảnh hưởng của quan hệ kí sinh

Đây là mối quan hệ giữa hai cơ thể sống vi sinh vật, loài này sống bám vào loài khác, loài này phát triển sẽ làm cho loài kia bị tiêu diệt.

Ví dụ như virut động thực vật, chúng không có khả năng tồn tại trong các môi trường dinh dưỡng và chúng chỉ phát triển được bằng kí sinh trên tế bào chủ.

Chương 4

SỰ CHUYỂN HOÁ CÁC CHẤT TRONG THIÊN NHIÊN NHỜ VI SINH VẬT

4.1. SỰ PHÂN BỐ VI SINH VẬT TRONG THIÊN NHIÊN

4.1.1. Hệ vi sinh vật đất

Đất là môi trường rất thuận lợi cho các vi sinh vật phát triển bởi vì:

- Đất là môi trường dinh dưỡng rất phong phú, chứa đầy đủ các chất dinh dưỡng như nguồn nitơ, nguồn cacbon, các nguyên tố vi lượng, độ ẩm và pH thích hợp. Ngoài ra hàm lượng các chất dinh dưỡng lại được bổ xung từ xác động thực vật khi bị phân huỷ.

- Các tia phóng xạ qua lớp không khí chiếu xuống, đất sẽ hấp phụ trên bề mặt, vì thế các tia phóng xạ không còn tác dụng phá huỷ tế bào vi sinh vật, nên vi sinh vật phát triển bình thường.

- Độ ẩm của đất đầy đủ đảm bảo cho vi sinh vật phát triển. Ngoài ra nước trong đất còn hoà tan nhiều chất dinh dưỡng, điều này thuận lợi cho vi sinh vật phát triển. Nói chung vi sinh vật trong đất phân bố không đồng đều ở các khu vực khác nhau.

- Số lượng vi sinh vật trên bề mặt đất rất ít, bởi vì bề mặt đất độ ẩm nhỏ, không thích hợp cho vi sinh vật phát triển, mặt khác bề mặt đất chịu sự chiếu sáng của tia sáng mặt trời.

- Ở lớp đất bề mặt có độ sâu từ 10 - 20cm, độ ẩm thích hợp, các chất dinh dưỡng nhiều không chịu tác dụng của chiếu sáng nên vi sinh vật phát triển nhanh. Các quá trình chuyển hoá quan trọng xảy ra trong tầng đất này.

- Số lượng vi sinh vật giảm dần theo chiều sâu vì lượng các chất dinh dưỡng giảm và điều kiện thoáng khí yếu dần.

Mặt khác số lượng loài hay thành phần vi sinh vật cũng không đồng đều và có sự thay đổi lớn tuỳ theo chất đất. Trong môi trường đất vi khuẩn chiếm từ 70 - 90% tổng số vi sinh vật, xạ khuẩn chiếm từ 10 - 30%, còn lại các nấm chiếm khoảng 1%.

Vi sinh vật đóng vai trò quan trọng trong quá trình khoáng hoá các chất hữu cơ, làm mùn hoá đất, cung cấp cho đất các chất hoạt tính sinh học như các men, vitamin, axit amin... tạo cho đất màu mỡ, phì nhiêu và làm chuyển hoá các chất trong thiên nhiên.

4.1.2. Hệ vi sinh vật nước

Nguồn nước thiên nhiên là môi trường rất thuận lợi cho sự phát triển của vi sinh vật bởi vì các nguồn nước thiên nhiên hoà tan nhiều chất hữu cơ và muối khoáng khác nhau.

Sự tồn tại các chất dinh dưỡng trong nước là yếu tố quyết định sự phát triển sinh khối của vi sinh vật. Số lượng vi sinh vật tỉ lệ với mức độ nhiễm bẩn của nguồn nước.

Nước ngầm chứa rất ít vi sinh vật bởi vì nước bề mặt thấm qua nhiều lớp đất được giữ lại trong các tầng chứa nước, các lớp đất này đóng vai trò như lớp vật liệu lọc nên các chất bẩn và vi sinh vật bị giữ lại ở đó.

Nước mặt thường chứa nhiều chất bẩn và vi sinh vật, ở đây hầu như có tất cả các loài vi sinh vật, chúng tham gia mọi quá trình chuyển hoá trong nước gây ra cho nước có màu, có mùi. Trong các nguồn nước mặt, vi sinh vật được phân bố như sau: vùng tiếp giáp với bờ tập trung nhiều vi sinh vật nhất, ở độ sâu từ 10 - 100 cm số lượng vi sinh vật cũng lớn nhất, sau đó chúng giảm dần theo chiều sâu.

Vi sinh vật có ý nghĩa rất lớn trong quá trình chuyển hoá các chất trong môi trường nước, trong quá trình tự làm sạch của nguồn nước và nhất là trong quá trình xử lý nước thải.

4.1.3. Hệ vi sinh vật không khí

Không khí là môi trường không thuận lợi cho sự phát triển của vi sinh vật bởi vì:

- Không khí rất nghèo chất dinh dưỡng, các chất có trong không khí thường là các chất không thích hợp cho vi sinh vật phát triển, có thành phần không đầy đủ.

- Không khí luôn bị ánh sáng mặt trời chiếu sáng, trong đó có nhiều tia có khả năng tiêu diệt vi sinh vật.

- Độ ẩm trong không khí thay đổi luôn. Phần lớn độ ẩm này không đủ đảm bảo cho vi sinh vật phát triển.

Trong không khí thường thấy các loại nấm men, nấm mốc, cầu Sacsin và các loại vi sinh vật sinh bào tử khác.

Số lượng và thành phần vi sinh vật trong không khí phụ thuộc vào:

- Khí hậu trong năm: Mùa hè không khí nhiều bụi, gió nhiều lượng vi sinh vật tăng lên, mùa đông thời tiết lạnh, độ ẩm thấp lượng vi sinh vật giảm đi.

- Vùng địa lý: Những khu vực có nhiều đường, nhiều xe qua lại, bao giờ không khí cũng nhiều vi sinh vật hơn nơi khác. Khu vực miền núi, vùng biển vi sinh vật trong không khí ít hơn các vùng khác.

- Độ cao của lớp không khí: Lớp không khí càng cao so với mặt đất lượng vi sinh vật càng ít.

- Hoạt động của con người: con người và động vật là một trong những nguyên nhân gây ra nạn ô nhiễm không khí. Cụ thể như trong giao thông vận tải, trong chăn nuôi, trong sản xuất công nông nghiệp hoặc do bệnh tật hoặc do các hoạt động khác của người và động vật. Lượng vi sinh vật nhiều hay ít phụ thuộc vào sự hoạt động đó.

4.2. SỰ CHUYỂN HOÁ CÁC CHẤT TRONG THIÊN NHIÊN

4.2.1. Khái niệm về sự chuyển hoá

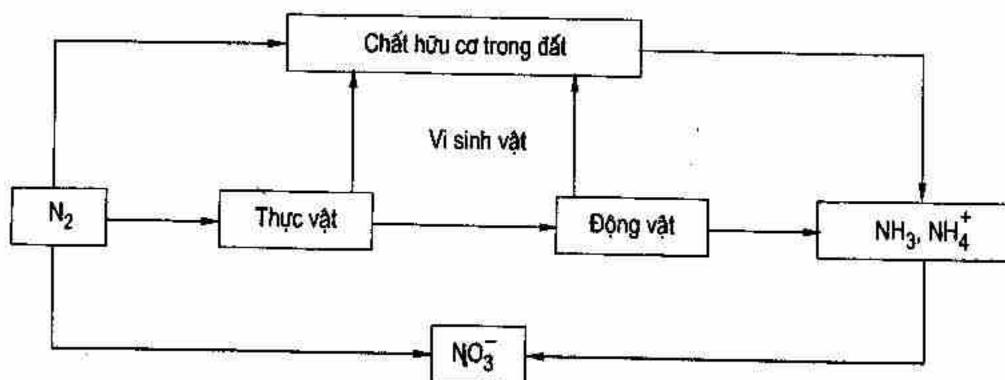
Trong thiên nhiên vật chất luôn chuyển hoá từ dạng này sang dạng khác tạo thành những vòng tuần hoàn vật chất. Sự sống có được trên hành tinh chính nhờ sự luân chuyển đó. Trong đó sự chuyển hoá vật chất liên tục của vi sinh vật trong môi trường tự nhiên chính là yếu tố quyết định sự tồn tại môi trường sống của hành tinh.

Trong các giai đoạn của các chu trình chuyển hoá vật chất, vi sinh vật đóng vai trò quan trọng. Các nhóm vi sinh vật khác nhau tham gia vào các giai đoạn chuyển hoá khác nhau. Nếu như một nhóm nào đó không có mặt thì toàn bộ quá trình chuyển hoá sẽ bị dừng lại, điều này sẽ ảnh hưởng đến toàn bộ hệ sinh thái.

4.2.2. Sự chuyển hoá các hợp chất chứa nitơ

4.2.2.1. Vòng tuần hoàn nitơ trong tự nhiên

Trong môi trường tự nhiên, nitơ tồn tại ở các dạng khác nhau, từ nitơ phân tử ở dạng khí cho đến các hợp chất hữu cơ phức tạp trong cơ thể động - thực vật và con người. Trong cơ thể sinh vật, nitơ tồn tại chủ yếu dưới dạng các hợp chất đạm hữu cơ như prôtêin, axit amin. Khi cơ thể sinh vật chết đi lượng nitơ hữu cơ này tồn tại ở trong đất. Dưới tác dụng của các nhóm vi sinh vật hoại sinh, prôtêin được phân giải thành các axit amin. Các axit amin lại được một nhóm vi sinh vật phân giải thành NH_3 hoặc NH_4^+ gọi là nhóm vi khuẩn amôn hoá và quá trình này được gọi là quá trình amôn hoá hay còn gọi là quá trình khoáng hoá vì qua đó nitơ hữu cơ được chuyển thành dạng nitơ khoáng. Các nitơ ở dạng amôn (NH_4^+) sẽ được ôxi hoá thành nitrit (NO_2^-) và tiếp tục ôxi hoá thành nitrat (NO_3^-) nhờ nhóm vi sinh vật nitrat hoá. Quá trình này được gọi là quá trình nitrat hoá. Các hợp chất nitrat lại được chuyển hoá thành dạng nitơ phân tử. Quá trình này gọi là quá trình phản nitrat. Khí nitơ sẽ được cố định trong tế bào một số vi khuẩn và tế bào thực vật sau đó chuyển hoá thành dạng nitơ hữu cơ nhờ nhóm vi khuẩn cố định nitơ là vi khuẩn hiếu khí, yếm khí và khi vi khuẩn quang hợp. Sản phẩm cuối cùng là các hợp chất hữu cơ chứa nitơ làm cho đất phì nhiêu màu mỡ (hình 4-1).



***Hình 4-1:** Chu trình nitơ trong tự nhiên*

4.2.2.2. Quá trình amôn hoá

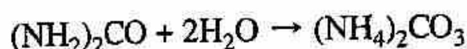
Trong thiên nhiên tồn tại nhiều dạng hợp chất nitơ hữu cơ như prôtêin, axit amin, ure, axit nuclêic... Các hợp chất này đi vào đất từ nguồn các xác động thực vật, rác và các loại phân chuồng, phân xanh. Thực vật không thể đồng hoá được các dạng nitơ hữu cơ phức tạp như trên, thực vật chỉ có thể sử dụng được sau quá trình amôn hoá. Quá trình amôn hoá, các dạng nitơ hữu cơ được chuyển hoá thành dạng NH_4^+ hoặc NH_3^+.

Quá trình amôn hoá prôtêin: prôtêin là thành phần quan trọng của tế bào sinh vật.Khi động - thực vật chết đi, nguồn prôtêin được tích luỹ trong đất. Prôtêin chứa tới 15 - 17% nitơ nhưng cây trồng lại không hấp phụ được mà phải thông qua sự phân huỷ nhờ vi sinh vật. Nhóm vi sinh vật phân huỷ prôtêin có khả năng tiết ra enzym prôteaza bao gồm: prôteinaza và peptidaza. Dưới tác dụng của enzym prôteinaza phân tử prôtêin được phân giải thành các chuỗi polypeptit và oligopeptit. Sau đó tiếp tục dưới tác dụng của enzym peptidaza các polypeptit và oligopeptit sẽ được phân giải thành các axit amin. Một phần axit amin sẽ được tế bào vi sinh vật hấp thụ làm chất dinh dưỡng, phần khác thông qua quá trình khử amin tạo thành NH_3.

Quá trình amôn hoá urê: Urê có trong thành phần nước tiểu người và động vật, trong đó urê chứa tới 46,6% nitơ, do đó urê là nguồn dinh dưỡng đạm tốt đối với cây trồng. Tuy nhiên thực vật không thể đồng hoá trực tiếp urê mà phải qua quá trình amôn hoá. Quá trình amôn hoá chia làm 2 giai đoạn:

Giai đoạn đầu: dưới tác dụng của enzym ureaza do vi sinh vật tiết ra, urê sẽ bị thuỷ phân tạo thành muối cacbonac amôni.

Giai đoạn sau muối cacbonac amôni chuyển hoá thành NH_3, CO_2 và H_2O.



$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$



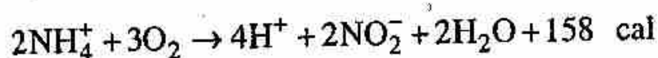
$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Quá trình amôn hoá prôtêin và urê có ý nghĩa quan trọng trong việc cung cấp nitơ dạng amôn cho đất trồng.

4.2.2.3. Quá trình nitrat hoá

Sau quá trình amôn hoá, NH_3 được hình thành được thực vật và vi sinh vật hấp phụ ôxi hoá NH_3 thành nitrit, tiếp đó thành nitrat. Quá trình này là quá trình nitrat hoá. Nhóm vi sinh vật tiến hành quá trình này được gọi là nhóm vi sinh vật nitrat hoá.

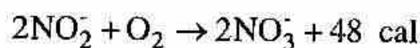
Giai đoạn đầu của quá trình nitrat hoá là giai đoạn ôxi hoá muối amôn thành nitrit nhờ nhóm vi sinh vật tự dưỡng hoá năng bằng ôxi không khí.



$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 4H^+ + 2NO_2^- + 2H_2O + 158 \text{ cal}$$

Năng lượng được giải phóng vi sinh vật dùng để đồng hoá CO_2 thành cacbon hữu cơ. Nhóm vi sinh vật nitrit hoá bao gồm bốn giống: nitrosomonas, nitrospina, nitrosolobus, nitrosococus. Trong đó nitrosomonas đóng vai trò tích cực nhất trong quá trình nitrat hoá. Chúng thường gặp ở cánh đồng tưới, cánh đồng lọc, trong các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học ở điều kiện nhân tạo.

Giai đoạn hai của quá trình ôxi hoá NO_2^- thành NO_3^- được thực hiện bởi nhóm vi sinh vật nitrat, chúng là những vi sinh vật tự dưỡng hoá năng. Phản ứng xảy ra:



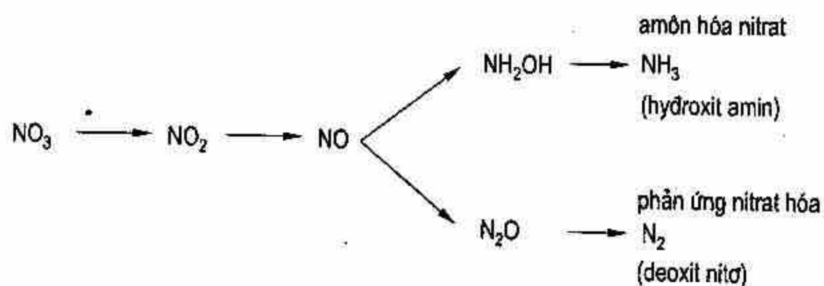
$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- + 48 \text{ cal}$$

Năng lượng được tạo ra dùng để đồng hoá CO_2 thành đường. Loại vi sinh vật nitrat hoá điển hình là các loại thuộc giống Nitrobacter. Chúng rất nhạy cảm với điều kiện không thuận lợi của môi trường và phát triển trong một khoảng rất hẹp của môi trường trung tính. Trong điều kiện tự nhiễn, vi sinh vật nitrat hoá chỉ có khả năng tiêu thụ amoniac mà không được các vi sinh vật khác sử dụng. Vì vậy cường độ nitrat hoá phụ thuộc vào tỉ lệ giữa cacbon và nitơ của môi trường.

Tỉ lệ giữa số vi sinh vật nitrat hoá và lượng chất hữu cơ được sử dụng để đánh giá chất lượng nước được làm sạch của các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Quá trình nitrat hoá có thể thực hiện trong đất hoặc trong nước thải rất bẩn khi có đủ muối amôn hoặc amôniắc. Vì vậy trên cánh đồng tưới và cánh đồng lọc sẽ quan sát được quá trình nitrat hoá mạnh mẽ.

4.2.2.4. Quá trình phản nitrat hoá

Trong quá trình nitrt hoá, ôxi được tích luỹ lại dưới dạng nitrat và nitrít. Một số loài vi sinh vật có khả năng sử dụng ôxi từ nitrit và nitrat để ôxi hoá lại các chất khoáng hoặc các hợp chất hữu cơ. Kết quả cuối cùng nitơ chuyển về dạng kém ôxi hoá hơn đó là: amôniắc, nitơ phân tử... Quá trình khử nitrat này được gọi là quá trình phản nitrat. Quá trình này khác với quá trình ôxi hoá nitrat tạo thành NH_4^+ (còn gọi là quá trình amôn hoá nitrat). Có thể phân biệt hai quá trình trên theo sơ đồ:



Quá trình amôn hoá nitrat do một số vi khuẩn dị dưỡng tiến hành trong điều kiện hiếu khí có chức năng cung cấp NH_4^+ cho tế bào vi khuẩn để tổng hợp axit amin.

Quá trình khử nitrat tạo thành nitơ phân tử chỉ xảy ra trong điều kiện kị khí. Trong các công trình xử lý nước thải, quá trình nitrat hoá đóng vai trò quan trọng. Một lượng

lớn nitrit, nitrat được tạo thành ở cánh đồng tưới, cánh đồng lọc. Các chất này lắng đọng trong các lớp đất sâu thiếu ôxi, trong điều kiện kỵ khí này vi khuẩn ôxi hoá các hợp chất hữu cơ nhờ ôxi giải phóng từ quá trình phản nitrat hoá. Trong nước thải đã xử lý hàm lượng nitrat hoặc nitrit có thể lớn hơn hàm lượng cho phép xả vào nguồn tiếp nhận, vì vậy cần phải có các công trình tạo điều kiện cho quá trình phản nitrat hoá.

Đối với nông nghiệp quá trình phản nitrat là một quá trình bất lợi vì làm cho đất mất đi các hợp chất hữu cơ chứa nitơ (chất đạm).

4.2.2.5. Quá trình cố định nitơ phân tử

Khí nitơ chiếm khoảng 76% bầu khí quyển. Khí nitơ thường xuyên được hình thành và bổ xung vào khí quyển do quá trình phản nitrat hoá. Động vật, thực vật không sử dụng được trực tiếp khí nitơ mà chỉ sử dụng được nitơ ở dạng liên kết (chất đạm). Tuy nhiên một số loại vi khuẩn có khả năng sử dụng nitơ phân tử và chuyển hoá nitơ thành dạng liên kết.

Quá trình cố định nitơ phân tử là quá trình khử N_2 thành NH_3 bởi vi sinh vật sống tự do trong đất và vi sinh vật sống cộng sinh trên nốt sần rễ đậu.

Vi sinh vật sống tự do trong đất, ngoài ra còn gặp trong nguồn nước thải. Đó là các vi sinh vật Azotobatrer, Clostridium.

- Azotobatrer là loại vi sinh vật sinh ra men Nitrogenaza, men này có tác dụng khử N_2 thành NH_3, ngoài ra còn có khả năng xúc tác cho việc khử một số chất khác. azotobatrer là loại vi khuẩn hiếu khí. Nguồn cacbon và năng lượng của azotobatrer là các hợp chất hữu cơ khác nhau: các loại hidrat cacbon, axit hữu cơ và muối của chúng. Nguồn nitơ đó là nitơ khí quyển, là các chất khoáng: muối amôn, muối nitrit, muối nitrat.. và các chất hữu cơ: axit amin, urê... Trong môi trường giàu các chất nitơ, azotobatrer mất khả năng cố định nitơ phân tử, azotobatrer thích hợp với pH = 7,2 - 8,2. Song chúng có thể phát triển được ở pH = 4,5 - 9, nhiệt độ thích hợp từ 25 - 30°C. azotobatrer làm cho môi trường giàu các chất chứa nitơ và vitamin, làm đồng hoá các chất khó bị ôxi hoá. Song mặt khác Azotobatrer có vỏ nhầy lớn làm cản trở quá trình lắng bùn hoạt tính ở bể lắng II và do sự phát triển chậm nên Azotobatrer có thể bị các vi sinh vật khác đẩy ra khỏi công trình xử lý.

- Clostridium là vi khuẩn kị khí bắt buộc sống tự do trong đất, có khả năng hình thành bào tử, khi còn non có khả năng di động. Cũng như Azotobatrer trong môi trường dư nitơ liên kết, Clostridium cũng mất khả năng cố định nitơ phân tử. Photpho và kali là 2 nguyên tố rất cần thiết cho sự phát triển và cố định nitơ của Clostridium. Ngoài ra các nguyên tố vi lượng như Mo, Co, Cu, Mn cũng rất cần thiết.

Vi khuẩn cố định nitơ cộng sinh với cây họ đậu còn gọi là vi khuẩn nốt sần. Loại vi khuẩn này thuộc loại háo khí, thích hợp với pH trung tính hoặc hơi kiềm, với nhiệt độ 28 - 30°C, với độ ẩm 60 - 80%. Chúng có khả năng đồng hoá các nguồn cacbon khác

nhau như các loại đường, axit hữu cơ... Đối với nguồn nitơ, khi cộng sinh với cây đậu, vi khuẩn nốt sần có khả năng sử dụng nitơ không khí. Khi sống tiềm sinh trong đất chúng mất khả năng cố định nitơ.

Ngoài các nhóm vi khuẩn cố định nitơ nói trên, còn có một số loài tảo đơn bào cũng có khả năng cố định nitơ phân tử. Đó là tảo lam sống tự do và tảo lam sống cộng sinh trong bèo hoa dâu, chúng đóng góp vào quá trình cố định nitơ không khí.

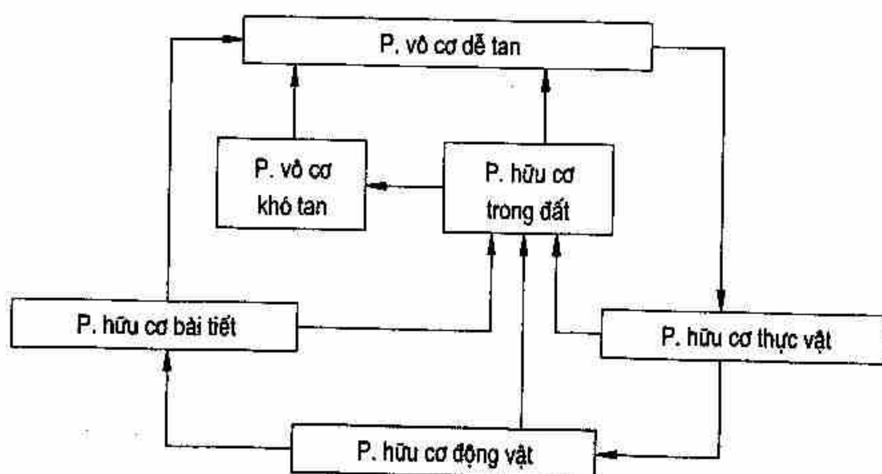
Trong nhiều nguồn nước có nước thải xả vào, tảo phát triển nhanh. Tảo lam bền vững trong các môi trường không thuận lợi, vị thế chúng tồn tại ngay trong điều kiện mà các vi sinh vật khác không sống nổi. Song cũng có nhiều tảo lam có độc tính nên sự phát triển của chúng gây ra bất lợi cho nguồn nước.

4.2.3. Sự chuyển hoá các hợp chất chứa photpho

4.2.3.1. Vòng tuần hoàn photpho trong tự nhiên

Trong tự nhiên, photpho nằm trong nhiều dạng hợp chất khác nhau. Photpho hữu cơ có trong cơ thể động vật và thực vật được tích luỹ trong đất khi động vật, thực vật chết đi. Những hợp chất photpho hữu cơ này được vi sinh vật phân giải tạo thành các hợp chất photpho vô cơ khó tan, một số ít được tạo thành dạng dễ tan. Ngoài ra các hợp chất vô cơ khó tan còn có nguồn gốc từ những quặng thiên nhiên... Những chất khó tan cây trồng không thể hấp phụ trực tiếp được, cây trồng chỉ hấp phụ được khi các chất photpho vô cơ khó tan chuyển hoá thành dạng dễ tan. Quá trình này được thực hiện một phần quan trọng là nhờ vi sinh vật phân huỷ.

Các muối của axit photphoric dạng dễ tan được cây trồng hấp phụ và chuyển thành các hợp chất photpho hữu cơ trong cơ thể thực vật. Động vật và người sử dụng các sản phẩm thực vật làm thức ăn lại chuyển photpho hữu cơ thực vật thành photpho hữu cơ của động vật và người. Người, động vật, thực vật chết đi lại tạo thành photpho hữu cơ trong đất. Vòng tuần hoàn của các hợp chất photpho trong tự nhiên có thể tiếp tục diễn ra (hình 4-2).



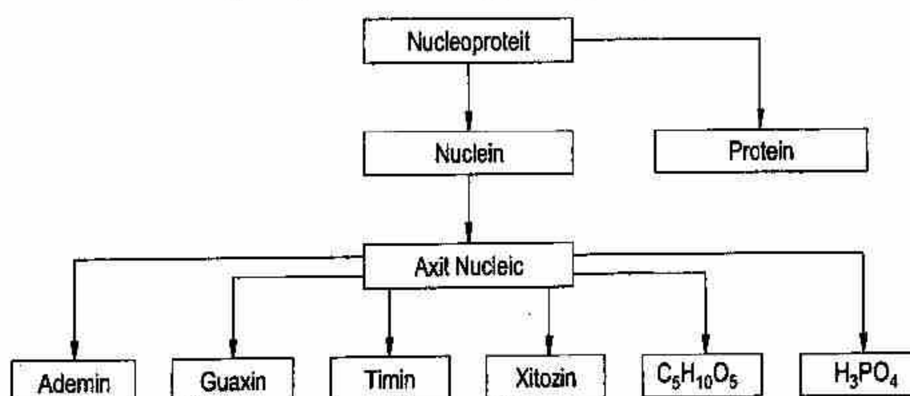
Hình 4-2: Chu trình photpho trong tự nhiên

4.2.3.2. Sự phân giải photpho hữu cơ do vi sinh vật

Các hợp chất photpho hữu cơ (lân hữu cơ) trong đất có nguồn gốc từ xác động, thực vật, phân xanh, phân chuồng... Hợp chất photpho hữu cơ quan trọng nhất được phân giải ra từ tế bào sinh vật là Nucleoproteit.

Nucleoproteit có trong thành phần nhân tế bào. Nhờ tác động của các nhóm vi sinh vật hoại sinh trong đất chất này được tách ra khỏi thành phần tế bào và được phân giải thành hai phần:

- Prôtêin sẽ đi vào vòng chuyển hoá các hợp chất chứa nitơ.
- Nuclein sẽ đi vào vòng chuyển hoá các hợp chất photpho.



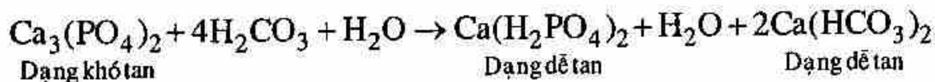
Sự chuyển hoá các hợp chất photpho hữu cơ thành muối của H_3PO_4 được thực hiện bởi nhóm vi sinh vật phân huỷ photpho hữu cơ. Những vi sinh vật này có khả năng tiết ra ezym photphotaza để xúc tác cho quá trình phân giải.

Vi sinh vật phân giải photpho hữu cơ chủ yếu thuộc hai chi: Bacillus và Pseudomonas. Ngoài ra còn thấy một số xạ khuẩn, vì nấm cũng có khả năng phân giải photpho hữu cơ.

4.2.3.3. Sự phân giải photpho vô cơ do vi sinh vật

Các hợp chất photpho vô cơ (lân vô cơ) được hình thành do quá trình phân giải lân hữu cơ (hay còn gọi là quá trình khoáng hoá lân hữu cơ). Photpho vô cơ phần lớn là các muối photphat khó tan. Cây trồng không thể hấp thụ được photpho dưới dạng khó tan này. Các hợp chất photpho khó tan còn có ở trong các hợp chất khoáng thiên nhiên. Nếu không có quá trình phân giải các hợp chất photpho vô cơ khó tan thành dạng dễ tan thì hàm lượng photpho có trong tự nhiên mới có tác dụng.

Về cơ chế của quá trình phân giải photpho vô cơ do vi sinh vật được giải thích: một số nhóm vi sinh vật đã tạo ra axit trong quá trình sinh sống làm cho nó có khả năng chuyển các hợp chất photpho từ dạng khó tan sang dạng hoà tan. Đa số các vi sinh vật có khả năng phân giải photpho vô cơ đều sinh ra CO_2 trong quá trình sinh sống và phát triển. CO_2 sẽ phản ứng với H_2O có trong môi trường tạo thành H_2CO_3. Axit này tiếp tục phản ứng với photpho khó tan tạo thành photpho dễ tan.



$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2CO_3 + H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O + 2Ca(HCO_3)_2$$

Các vi khuẩn nitrat hoá, sunfat hoá cũng có khả năng phân giải photpho khó tan thành dạng dễ tan, bởi vì chúng tạo thành các axit HNO_3 và H_2SO_4 trong quá trình sống.

Ngoài ra các nhóm vi sinh vật có khả năng tạo thành các axit hữu cơ trong quá trình sống cũng có thể phân giải photpho khó tan thành dạng dễ tan.

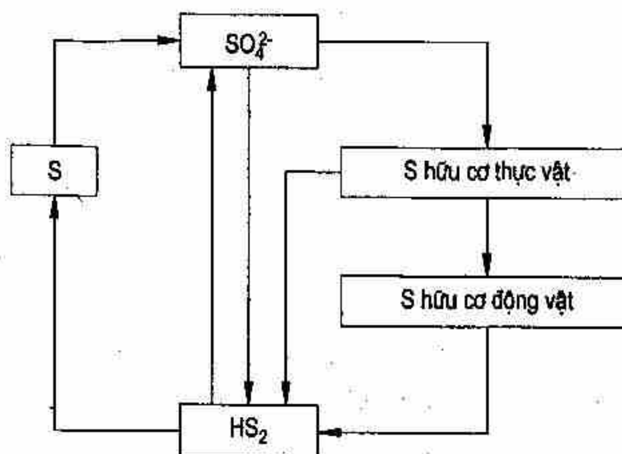
Phần lớn các vi sinh vật phân huỷ photphat vô cơ trong quá trình sống đều làm giảm pH của môi trường.

Có rất nhiều vi sinh vật có khả năng phân giải photpho vô cơ. Trong đó các loài vi khuẩn có khả năng phân giải mạnh là: Bacillus megatherium, B. butyricus, Psendomonas radiobacter, P.gracilis... Ngoài ra một số xạ khuẩn cũng có khả năng phân giải photpho vô cơ.

4.2.4. Sự chuyển hoá các hợp chất chứa lưu huỳnh

4.2.4.1. Vòng tuần hoàn lưu huỳnh trong tự nhiên

Lưu huỳnh tồn tại trong tự nhiên ở các dạng hợp chất muối vô cơ và ở dạng hữu cơ. Trong cơ thể sinh vật, lưu huỳnh có trong thành phần của các axit amin và trong nhiều loại enzym quan trọng. Thực vật hấp thụ các hợp chất lưu huỳnh ở dạng vô cơ trong đất chủ yếu là SO_4^{2-} và chuyển sang dạng lưu huỳnh hữu cơ của tế bào. Động vật và người sử dụng thực vật làm thức ăn và chuyển hoá lưu huỳnh của thực vật thành lưu huỳnh của động vật và người. Khi động thực vật chết đi tạo ra một lượng lưu huỳnh hữu cơ trong tự nhiên, nhờ sự phân giải của vi sinh vật, lưu huỳnh hữu cơ được chuyển hoá thành sunfua hiđrô, các nhóm vi khuẩn tự dưỡng trong quá trình hoạt động tiếp tục ôxi hoá sunfua hiđrô và các hợp chất vô cơ khác để tạo thành lưu huỳnh, sunfat (SO_4^{2-}), và một phần lưu huỳnh hữu cơ của tế bào vi sinh vật. Sunfat lại được thực vật hấp thụ, cứ như thế mà vòng chuyển hoá các hợp chất lưu huỳnh diễn ra liên tục (hình 4-3).



Hình 4-3: Chu trình lưu huỳnh trong tự nhiên

4.2.4.2. Sự ôxi hoá các hợp chất lưu huỳnh hữu cơ

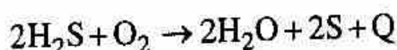
Quá trình này là do các vi khuẩn dị dưỡng tham gia. Chúng khoáng hoá các hợp chất chứa lưu huỳnh để tạo nên các sản phẩm khác nhau: H_2S, SO_4^{2-}, S... Các vi sinh vật tham gia vào quá trình phân giải lưu huỳnh hữu cơ đó là: vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn yếm khí, nấm và một số xạ khuẩn.

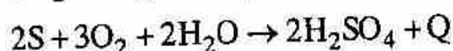
Trong điều kiện yếm khí: Proteus vulgaris, Bacsubtilis, tạo ra H_2S từ xisstin và xistein. Các loại nấm Microsporum, Aspnigen tạo ra metyl mercaptan và sunfat. Xạ khuẩn phân giải metionin để tạo nên lưu huỳnh và sunfua. Sau khi giải phóng từ các hợp chất hữu cơ lưu huỳnh được các vi sinh vật tự dưỡng chuyển hóa thành sunfat.

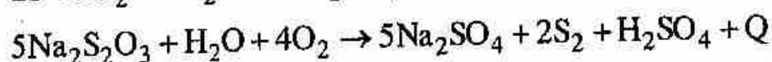
4.2.4.3. Sự ôxi hoá các hợp chất lưu huỳnh vô cơ

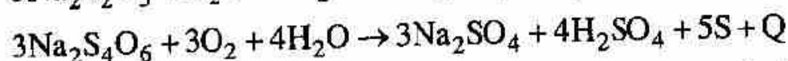
Quá trình ôxi hoá lưu huỳnh vô cơ được gọi là quá trình sunfat hoá. Đó là các quá trình ôxi hoá H_2S, S, các hợp chất lưu huỳnh: Thio sunfat, tetra sunfat. Các quá trình này được thực hiện nhờ vi khuẩn lưu huỳnh, các loài này thường gặp trong đất và nước thuộc các nhóm tự dưỡng hoá năng và tự dưỡng quang năng.

Quá trình ôxi hoá lưu huỳnh nhờ nhóm vi khuẩn tự dưỡng hoá năng, các quá trình phản ứng xảy ra:


$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S + Q$$

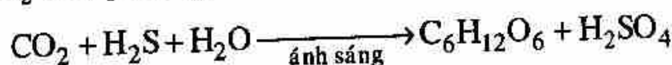

$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + Q$$


$$5Na_2S_2O_3 + H_2O + 4O_2 \rightarrow 5Na_2SO_4 + 2S_2 + H_2SO_4 + Q$$

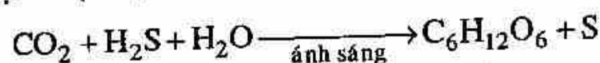

$$3Na_2S_4O_6 + 3O_2 + 4H_2O \rightarrow 3Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 + 5S + Q$$

Thiobacilus thioparus và thiobacilus thioxidans, cả 2 loài này sống được ở pH thấp và chỉ sống được trong môi trường chứa H_2S.

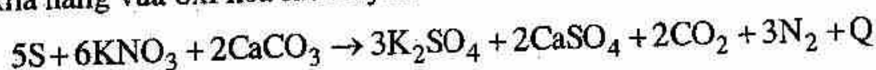
Quá trình ôxi hoá lưu huỳnh nhờ nhóm vi khuẩn tự dưỡng quang năng, đã sử dụng năng lượng sinh ra trong quá trình ôxi hoá trên được vi sinh vật thuộc họ thiodaceae sử dụng để đồng hoá CO_2 theo phương trình:


$$CO_2 + H_2S + H_2O \xrightarrow[\text{ánh sáng}]{} C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4$$

Còn các vi sinh vật thuộc họ chlorobacteriaceae ôxi hoá H_2S theo phương trình:


$$CO_2 + H_2S + H_2O \xrightarrow[\text{ánh sáng}]{} C_6H_{12}O_6 + S$$

Lưu huỳnh được tạo thành không tích luỹ trong cơ thể mà ở ngoài môi trường. Ngoài ra còn có hai loài vi khuẩn khác có khả năng ôxi hoá các hợp chất lưu huỳnh vô cơ đó là Thiobacilus denitrificans và Begiatra. Trong đó Thiobacilus denitrificans thuộc nhóm vi khuẩn sunfat có khả năng vừa ôxi hoá lưu huỳnh vừa khử nitrat theo phương trình:

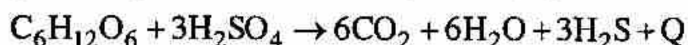

$$5S + 6KNO_3 + 2CaCO_3 \rightarrow 3K_2SO_4 + 2CaSO_4 + 2CO_2 + 3N_2 + Q$$

Vi khuẩn lưu huỳnh có khả năng tích luỹ trong tế bào khi môi trường đầy đủ H_2S nên chúng được sử dụng như một vi sinh vật chỉ thị để đánh giá chất lượng nước thải. Trong điều kiện có nhiều H_2S, vi khuẩn lưu huỳnh sẽ ôxi hoá H_2S tạo thành lưu huỳnh tích luỹ trong tế bào, điều này chứng tỏ công trình làm sạch nước thải làm việc không tốt. Còn trong điều kiện thiếu H_2S, lưu huỳnh sẽ được ôxi hoá đều, công trình làm sạch nước thải làm việc tốt.

Vi khuẩn sunfat phân bố rộng rãi trong tự nhiên, chúng có trong các nguồn nước và đóng vai trò chủ yếu trong quá trình xử lý nước thải. Trong nước thải của các nhà máy giấy có nhiều chất thối rữa như: Mereaptan, Dimetyl sunfua... nhờ vi khuẩn sunfat các chất này được ôxi hoá và một phần lưu huỳnh được trở lại dây chuyền sản xuất.

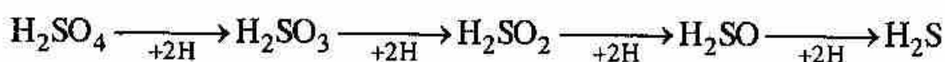
4.2.4.4. Sự khử các hợp chất lưu huỳnh

Quá trình khử các hợp chất lưu huỳnh vô cơ thành sunfua hiđrô được gọi là quá trình khử sunfat. Quá trình này được tiến hành ở điều kiện kỵ khí nhờ các vi khuẩn khử sunfat ở những tầng nước sâu. Chúng được chia thành hai giống Desulfoto maculum và Dessulfovibrio. Chúng sử dụng sunfat làm chất nhận hiđrô. Quá trình xảy ra:



$$C_6H_{12}O_6 + 3H_2SO_4 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3H_2S + Q$$

Ở đây chất hữu cơ ($C_6H_{12}O_6$) cung cấp hiđrô trong quá trình khử SO_4^{2-} và H_2SO_4 sẽ bị khử dần tới H_2S.



$$H_2SO_4 \xrightarrow[+2H]{} H_2SO_3 \xrightarrow[+2H]{} H_2SO_2 \xrightarrow[+2H]{} H_2SO \xrightarrow[+2H]{} H_2S$$

Quá trình khử sunfat sẽ gây ra sự tích luỹ H_2S trong môi trường làm ô nhiễm môi trường. Trong môi trường thiếu không khí sunfat sẽ giữ vai trò quan trọng trong việc khoáng hoá các chất hữu cơ nhưng cũng do sự hoạt động sống của chúng làm cho các ống kim loại bị ăn mòn. Trong quá trình lên men cặn nước thải chứa sunfat, vi khuẩn khử sunfat sẽ bị ôxi hoá, các sản phẩm ôxi hoá không hoàn toàn nhờ ôxi của sunfat, sunfat bị khử thành S và H_2S, người ta sẽ thu được lưu huỳnh.

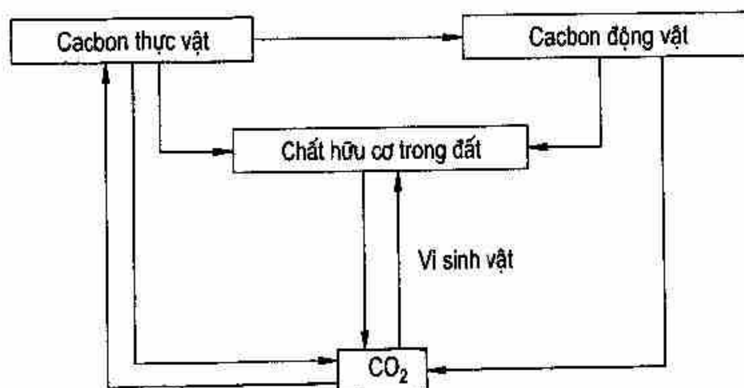
4.2.5. Sự chuyển hoá các hợp chất chưa cacbon

4.2.5.1. Vòng tuần hoàn cacbon trong tự nhiên

cacbon trong tự nhiên tồn tại ở các dạng hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ. Các dạng hợp chất này không bị mất đi mà chỉ chuyển hoá từ dạng này sang dạng khác, khép kín tạo thành vòng tuần hoàn cacbon trong tự nhiên, trong đó vi sinh vật đóng vai trò quan trọng.

Các hợp chất cacbon hữu cơ có trong động vật, thực vật và vi sinh vật, khi các sinh vật này chết đi sẽ tạo ra một lượng lớn chất hữu cơ trong đất và nước. Nhờ hoạt động của nhóm vi sinh vật dị dưỡng cacbon, các chất hữu cơ này bị phân huỷ tạo thành cacbonic. Thực vật và vi sinh vật lại sử dụng cacbonic trong quá trình quang hợp tạo thành các hợp

chất cacbon hữu cơ của cơ thể thực vật. Động vật và người sử dụng cacbon hữu cơ thực vật để tạo thành cacbon hữu cơ của cơ thể động vật và người. Thực vật, động vật, người đều thải ra cacbonic trong quá trình sống, đồng thời khi chết đi để lại trong tự nhiên một lượng chất hữu cơ và vi sinh vật lại phân huỷ chất hữu cơ này. Cứ như thế trong tự nhiên các dạng hợp chất cacbon được chuyển hoá liên tục (hình 4-4).



Hình 4-4: Chu trình cacbon trong tự nhiên

4.2.5.2. Sự phân giải các hợp chất cacbon

a) Sự phân giải xenluloza

• Cơ chế của quá trình phân giải xenluloza:

Xenluloza là thành phần chủ yếu của màng tế bào thực vật. Ở các loại cây xenluloza chiếm 40 - 90% trọng lượng khô. Hàng ngày một lượng lớn xenluloza được thải ra:

+ Do các sản phẩm tổng hợp của thực vật, cây cối bị chết, lá rụng.

+ Do hoạt động của con người như rác, giấy vụn... do hoạt động sản xuất như: phoi bào, mùn cưa...

Các chất này nhờ các vi sinh vật được phân giải, nếu không thì chất thải được tích luỹ lại sẽ tràn ngập hành tinh.

Xenluloza có cấu tạo dạng sợi có cấu trúc phân tử là một polyme mạch thẳng, mỗi đơn vị là một disacarit gọi là xenlobioza. Xenlobioza có cấu trúc từ hai phân tử D - glucoza. Cấu trúc bậc 2 và bậc 3 rất phức tạp tạo thành cấu trúc dạng lớp gắn với nhau bằng liên kết hiđrô. Liên kết hiđrô trùng hợp nhiều lần nên rất bền vững, do đó xenluloza là hợp chất khó phân giải.

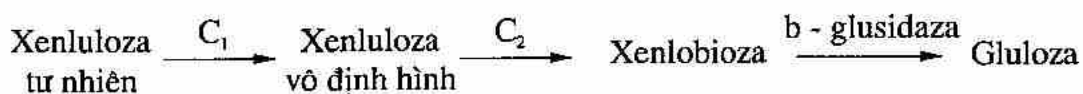
Xenluloza là một chất không hoà tan, khó phân giải. Vì vậy vi sinh vật phân huỷ xenluloza có một hệ enzym gọi là hệ enzym xenluloza gồm bốn enzym khác nhau:

- Enzym C_1 có tác dụng cắt đứt liên kết hiđrô, làm cho xenluloza tự nhiên có cấu hình không gian thành dạng xenluloza vô định hình, enzym này gọi là xenlobio hydrolaza.

- Enzym thứ 2 là Endoglucanaza có khả năng cắt đứt các liên kết β-1,4 bền trong phân tử tạo thành những chuỗi dài.

- Enzym thứ 3 là Exo gluconaza tiến hành phân giải các chuỗi trên thành disacarit. Cả hai loại enzym Endo và Exo gluconaza được gọi là C_2.

- Enzym thứ 4 là β-glusidaza tiến hành thuỷ phân xenlubioza thành glucoza.



• Vi sinh vật phân huỷ xenluloza.

Trong thiên nhiên rất nhiều nhóm vi sinh vật có khả năng phân huỷ xenluloza nhờ có hệ enzym xenluloza ngoại. Trong đó vi nấm là nhóm có khả năng phân giải mạnh vì vi nấm tiết ra môi trường một lượng lớn enzym đầy đủ các thành phần. Các nấm mốc có hoạt tính phân giải xenluloza đáng chú ý là Tricoderma, hầu hết các loài thuộc chi Tricoderma sống hoại sinh trong đất. Chúng tiến hành phân huỷ các chất thải có thành phần là xenluloza, góp phần chuyển hoá một lượng lớn chất hữu cơ. Trong nhóm vi nấm ngoài Tricoderma còn có nhiều giống khác có khả năng phân giải xenluloza như Spergillus, Fusarium, Mucor...

Nhiều loại vi khuẩn cũng có khả năng phân huỷ xenluloza, tuy nhiên khả năng phân huỷ không cao bằng vi nấm. Bởi vì vi khuẩn tiết ra môi trường lượng enzym nhỏ, thành phần các loại enzym không đầy đủ. Cho nên nhóm này tiết ra một loại enzym này, nhóm khác tiết ra loại enzym khác, chúng phối hợp với nhau để phân giải cơ chất trong mối quan hệ hỗ sinh. Trong nhóm này vi khuẩn hiếu khí bao gồm Psendomonas - Xenlulomonas - Achromobacter, vi khuẩn kỵ khí bao gồm Clostridium và vi khuẩn sống trong dạ cỏ của động vật nhai lại.

Ngoài vi nấm và vi khuẩn, xạ khuẩn và mẫu vi khuẩn cũng có khả năng phân huỷ xenluloza. Xạ khuẩn đặc biệt là chi Streptomyces có vai trò rất lớn trong việc phân huỷ rác sinh hoạt. Những xạ khuẩn này thuộc nhóm ưa nóng, sinh trưởng, phát triển tốt ở nhiệt độ 45 - 50°C thích hợp với quá trình ủ rác thối.

b) Sự phân giải tinh bột

• Cơ chế của quá trình phân giải tinh bột.

Tinh bột là chất dự trữ chủ yếu của thực vật, bởi vậy nó chiếm một tỉ lệ lớn trong thực vật, đặc biệt là trong những cây cỏ củ. Trong tế bào thực vật, nó tồn tại ở các hạt tinh bột. Khi thực vật chết đi sẽ tích luỹ trong môi trường một lượng lớn tinh bột. Nhóm vi sinh vật phân huỷ tinh bột sẽ phân huỷ chất hữu cơ thành các hợp chất đơn giản chủ yếu gọi là đường và axit hữu cơ.

Tinh bột gồm hai thành phần Amilo và Amipectin. Amilo là những chuỗi không phân nhánh bao gồm hàng trăm đơn vị glucoza liên kết với nhau bằng dãy nối 1,4 glucozít. Amilopectin là các chuỗi phân nhánh, các đơn vị glucoza liên kết với nhau bằng dãy nối 1,4 và 1,6 glucozit (liên kết 1,6 glucozit tại những vị trí phân nhánh). Một vài loại cây dạng tinh bột chỉ chứa một trong hai thành phần Amilo hoặc Amilopectin.

Vi sinh vật phân giải tinh bột có khả năng tiết ra môi trường hệ enzym amilaza gồm 4 enzym:

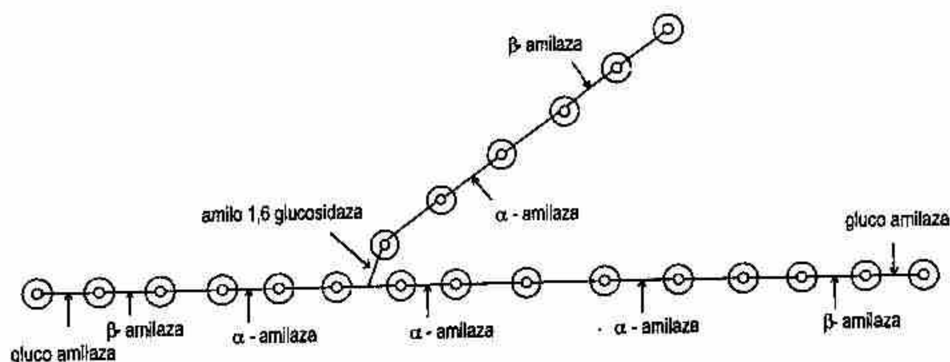
- α- amilaza có khả năng tác động vào bất kỳ mối liên kết 1,4 glucozit nào trong phân tử tinh bột. Dưới tác động của α- amilaza phân tử tinh bột được cắt thành nhiều đoạn ngắn gọi là sự dịch hoá tinh bột. Sản phẩm của sự dịch hoá thường là các đường ba cacbon gọi là Mantotrioza.

- β- amilaza chỉ có khả năng cắt đứt mối liên kết 1,4 glucozit ở cuối phân tử tinh bột. Sản phẩm tạo thành là đường disacarit mantoza.

- Amilo 1,6 glucosidaza có khả năng cắt đứt mối liên kết 1,6 glucozit tại những chỗ phân nhánh của amilopectin.

- Glucoamilaza phân giải tinh bột thành glucoza và các oligosacarit. enzym này có khả năng phân cắt cả hai loại liên kết 1,4 và 1,6 glucozit.

Dưới tác dụng của 4 loại enzym trên phân tử tinh bột được phân giải thành đường glucoza.



• Vi sinh vật phân giải tinh bột.

Trong tự nhiên nhiều loại vi sinh vật có khả năng phân giải tinh bột. Một số vi sinh vật có khả năng tiết ra môi trường đầy đủ các loại enzym trong hệ enzym amilaza. Cụ thể như một số vi nấm bao gồm một số loài trong các chi Aspergillus, Fusarius, Rhizopus... Trong nhóm vi khuẩn cũng có một số loại thuộc chi Bacillus, Cytophaga, Pseudomonas... Xạ khuẩn cũng có một số chi có khả năng phân huỷ tinh bột.

Còn lại đa số các vi sinh vật không có khả năng tiết đầy đủ hệ enzym amilaza phân huỷ tinh bột. Chúng chỉ tiết ra môi trường một hoặc vài men trong hệ đó. Ví dụ như loài Aspergillus cadidus - A.niger - Bacillus subtilis... chỉ tiết ra loại enzym α- amilaza. Các loài Aspergillus oryzae, Clostridium acetobutilicum chỉ tiết ra men β- amilaza. Một số loài khác thì chỉ tiết ra enzym glucoamilaza hoặc amilo 1,6 glucosidaza. Các nhóm này cộng tác với nhau trong quá trình phân huỷ tinh bột thành đường.

Trong sản xuất thường sử dụng các nhóm vi sinh vật có khả năng phân huỷ tinh bột để chế biến thực phẩm như sản xuất rượu, sản xuất nước chấm. Trong quá trình xử lý chất thải hữu cơ có thành phần là tinh bột, người ta cũng sử dụng những chủng vi sinh vật có khả năng phân huỷ tinh bột để chế biến chất thải đó.

Chương 5

SỰ NHIỄM BẨN NGUỒN NƯỚC VÀ QUÁ TRÌNH TỰ LÀM SẠCH CỦA NGUỒN NƯỚC

5.1. SỰ NHIỄM BẨN NGUỒN NƯỚC MẶT

5.1.1. Sự nhiễm bẩn tự nhiên

Sự nhiễm bẩn tự nhiên là do mưa rơi xuống mặt đất kéo theo các chất bẩn xuống sông hồ, do các sản phẩm trao đổi chất và cả xác sinh vật, vi sinh vật. Như vậy nước mưa là một tác nhân vận chuyển chất bẩn vào sông hồ. Thành phần nước mưa biến đổi theo thời gian, không gian và tuỳ thuộc lượng các tạp chất bẩn trong không khí, trên mặt đất. Lượng nước mưa cũng ảnh hưởng tới thành phần nước sông hồ.

5.1.2. Sự nhiễm bẩn nhân tạo

Sự nhiễm bẩn nhân tạo chủ yếu là do nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp cũng như do vận tải thuỷ xả vào nguồn nước mặt.

5.1.2.1. Nước thải sinh hoạt

Nước thải sinh hoạt là do hoạt động của con người thải ra. Hàng ngày trung bình mỗi người thải ra một lượng chất bẩn đáng kể. Trong nước thải sinh hoạt chứa rất nhiều chất hữu cơ độc hại, nhiều vi sinh vật trong đó có cả các vi sinh vật gây bệnh. Ngoài ra có các chất lơ lửng không tan, keo, chất tan.

5.1.2.2. Nước thải sản xuất

Nước thải sản xuất là do quá trình sản xuất của các xí nghiệp công nghiệp thải ra. Thành phần và tính chất nước thải công nghiệp cũng rất đa dạng, ngoài các chất bẩn thông thường, nước thải công nghiệp còn chứa rất nhiều chất độc hại. Khi xả vào nguồn nước sẽ tiêu diệt các loài thuỷ sinh vật. Khi nền công nghiệp phát triển, các chất bẩn mới xuất hiện càng nhiều. Vì vậy cần phải xác định mức độ độc hại, nồng độ giới hạn cho phép, mức độ cần thiết làm sạch và phương pháp xử lý.

5.1.2.3. Nước tưới tiêu thuỷ lợi

Trong nông nghiệp cần nhiều nước để tưới cây trồng. Nước tưới cây, phần lớn thấm xuống đất và bay hơi, một phần quay lại sông hồ. Phần nước này mang theo chất lơ lửng xói mòn từ đất, thuốc trừ sâu.... Khối lượng nước này lớn nên không thể xử lý làm sạch được, gây ra ô nhiễm nguồn nước. Mặt khác ở những vùng khô nóng nước bay hơi mạnh lượng nước mất đi lớn, làm tăng hàm lượng muối trong nước tưới dẫn đến việc làm thay đổi thành phần nước ngầm.

5.1.2.4. Nước thải do vận tải đường thuỷ

Vận tải đường thuỷ là dạng vận tải kinh tế nhất và phổ biến. Nước thải từ các tàu thuyền nhất là các tàu thuyền vận tải dầu thải ra đều có dầu làm cho sông hồ bị ô nhiễm, các vi sinh vật bị tiêu diệt. Ngoài các sản phẩm dầu, các tàu thuyền còn làm nhiễm bẩn sông hồ do xả nước thải sinh hoạt.

5.2. QUÁ TRÌNH TỰ LÀM SẠCH CỦA NGUỒN NƯỚC MẶT

5.2.1. Khái niệm

Sông hồ vừa là những nguồn cung cấp nước, đồng thời cũng là nơi tiếp nhận nước mưa, nước thải sinh hoạt và công nghiệp... Tất cả các dòng chảy về sông hồ đều mang theo các chất bẩn hữu cơ, vô cơ. Ở những điều kiện bình thường thích hợp thì những chất đó kích thích sự phát triển của sinh vật. Nếu các chất bẩn vừa đủ phù hợp với khả năng đồng hoá của sinh vật thì các quá trình sinh hoá sẽ diễn ra trong điều kiện hiếu khí và có tác dụng lợi cho con người. Nếu các chất bẩn quá nhiều, vượt quá khả năng đồng hoá của sinh vật thì các dạng sinh vật thượng đẳng sẽ di chuyển đi nơi khác, chỉ còn lại vi khuẩn phát triển trong điều kiện yếm khí, gây bất lợi cho con người. Nguồn nước sông hồ khi đó đã bị nhiễm bẩn.

5.2.1. Quá trình tự làm sạch

5.2.1.1. Đặt vấn đề

Quá trình tự làm sạch của nguồn nước là quá trình phục hồi lại trạng thái chất lượng nước ban đầu nhờ các quá trình thuỷ động học, lý học, hoá học và sinh học.... diễn ra trong nguồn nước. Đây là quá trình tổng hợp của các yếu tố tự nhiên, phụ thuộc vào các yếu tố như thành phần và tính chất nước thải, đặc điểm hình thái và chế độ dòng chảy, đặc điểm khí hậu khu vực...

Quá trình tự làm sạch của nguồn nước có thể chia làm hai giai đoạn:

- Quá trình xáo trộn - pha loãng giữa các dòng chất bẩn với khối lượng nước nguồn. Đó là quá trình lý học thuần tuý.

- Quá trình tự làm sạch, đó là quá trình khoáng hóa các chất bẩn hữu cơ hay rộng hơn đó là quá trình chuyển hoá - phân huỷ các chất bẩn hữu cơ nhờ các vi sinh vật.

Khi xả nước thải vào nguồn nước, sự phân bố nồng độ chất bẩn theo chiều dài dòng chảy được biểu diễn theo sơ đồ (hình 5-1).

Theo sơ đồ trên sự phân bố nồng độ chất bẩn trong khu vực bị ảnh hưởng của nước thải thay đổi theo các vùng:

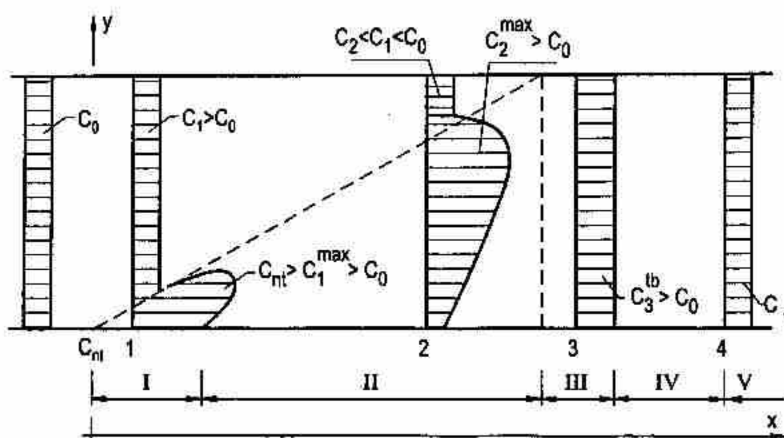
- Vùng I: Vùng xáo trộn nước thải với nước nguồn nhờ quá trình khuếch tán tạo tia $\left(C_{nt} > C_1^{max} > C_0\right)$.

- Vùng II: Vùng pha loãng nước thải nhờ sự khuếch tán chất bẩn trong dòng chảy theo 3 chiều (nếu độ sâu lớn) hoặc 2 chiều (nếu độ sâu bé) ($C_2^{max} > C_0$).

- Vùng III: Vùng xáo trộn hoàn toàn nước thải nhờ sự khuếch tán theo chiều Ox. Nồng độ chất bẩn tại mọi điểm của mặt cắt ngang dòng chảy như nhau ($C_3^{tb} > C_0$).

- Vùng IV: Vùng phân huỷ hoặc chuyển hoá chất bẩn để phục hồi lại trạng thái chất lượng nước ban đầu ($C_4^{tb} > C_0$).

- Vùng V: Vùng chất lượng nước được phục hồi ($C_5 \leq C_0$).



Hình 5-1: Sơ đồ phân bố nồng độ chất bẩn theo chiều dài dòng chảy sau khi xả nước thải.
C_0 - nồng độ chất bẩn trước điểm xả nước thải; C_{nt} - nồng độ chất bẩn trong nước thải;
C_1, C_2, C_3, C_4 - nồng độ chất bẩn tại các mặt cắt dòng chảy 1, 2, 3, 4;
C_{tb} , C_{max} - các giá trị trung bình và lớn nhất.

5.2.1.2. Quá trình pha loãng

Khi xả nước thải vào sông hồ, nhờ chế độ thuỷ động học của dòng chảy, cửa miệng xả và tỉ trọng nước thải các chất bẩn trong nước thải sẽ được khuếch tán vào trong nước nguồn. Quá trình pha loãng này được đặc trưng bằng số lần pha loãng n:

$$n = \frac{C_{nt} - C_0}{C_t - C_0} \qquad (5\text{-}1)$$

trong đó: C_t - nồng độ chất bẩn lớn nhất trong dòng chảy tại mặt cắt t.

Sự xáo trộn pha loãng nước thải với nguồn nước được chia thành hai giai đoạn:

- Giai đoạn một là sự pha loãng nước thải diễn ra nhờ quá trình khuếch tán các dòng nước thải từ miệng xả vào nguồn nước và nhờ sự chênh lệch tỉ trọng nước thải với nước nguồn. Quá trình này được đặc trưng bằng số lần pha loãng ban đầu n_d. Hệ số n_d thường phụ thuộc vào thành phần, tính chất và lưu lượng nước thải, cấu tạo và vị trí đặt miệng xả. Đối với miệng xả tập trung, đặt ở ngay bờ sông số lần pha loãng $n_d = 1$.

- Giai đoạn hai là sự pha loãng nước thải diễn ra nhờ chế độ thuỷ động học của dòng chảy. Quá trình này được thực hiện theo các quy luật khuếch tán rối và được đặc trưng bằng số lần pha loãng cơ bản n_c. Hệ số n_c phụ thuộc các yếu tố như: lưu lượng nước, độ khúc khuỷu, chiều rộng, chiều sâu sông hồ và các yếu tố thuỷ động học khác.

Số lần pha loãng chung n của cả hai giai đoạn sẽ là:

$$n = n_d \times n_c \qquad (5\text{-}2)$$

Đối với các loại chất bẩn không bền vững (chất bẩn bị phân huỷ theo thời gian) trong các vùng xáo trộn I và II, ngoài sự pha loãng, nồng độ của chúng còn bị giảm do sự phân huỷ sinh hóa hoặc hoá lý. Nồng độ chất bẩn lớn nhất tại điểm tính toán C_t^{max} trong trường hợp này sẽ là:

$$C_t^{max} = \left(C_0 + \frac{C_{nt} - C_0}{n}\right).10^{-K_1 t} \qquad (5\text{-}3)$$

trong đó: K_1- hệ số phân huỷ chất bẩn theo thời gian;

t - thời gian quá trình pha loãng.

Tại vùng xáo trộn hoàn toàn nước thải với nguồn (vùng III) đối với chất bẩn bền vững (không bị phân huỷ theo thời gian), nồng độ của chúng sẽ là:

$$C_3 = \frac{C_0 Q_0 + C_{nt} Q_{nt}}{Q_0 + Q_{nt}} \qquad (5\text{-}4)$$

trong đó: Q_0, Q_{nt} - lưu lượng nước nguồn và nước thải.

5.2.1.3. Quá trình phân huỷ và chuyển hoá chất bẩn

Các chất bẩn không bền vững trong nước có thể bị phân huỷ hoặc chuyển hoá theo các quá trình sau:

- Quá trình ôxi hoá sinh hoá chất bẩn trong nước, trong cặn lơ lửng và trong lớp bùn đáy.
- Quá trình ôxi hoá hoá học chất bẩn nhờ ôxi tự do hoặc ôxi liên kết trong các hợp chất hoá học hoà tan, quá trình ôxi hoá quang hoá.
- Các quá trình hoá lý như: hấp phụ, lắng đọng, keo tụ để tạo các chất không hoà tan, bay hơi hoặc tạo váng.

Tốc độ của mỗi quá trình phụ thuộc vào một loạt yếu tố như: quần thể các loại thuỷ sinh, nhiệt độ nước, cường độ chiếu sáng, pH, thành phần và hàm lượng muối trong nước, trong cặn đáy.

Quá trình tổng hợp phân huỷ chất bẩn trong nguồn nước có thể biểu diễn bằng phương trình vi phân.

$$\frac{dC_{ch}}{dt} = \frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt} + \cdots + \frac{dC_n}{dt} \qquad (5\text{-}5)$$

trong đó: C_{ch} - nồng độ chất bẩn sau quá trình phân huỷ chung.

$C_1, C_2, ..., C_n$ - nồng độ chất bẩn sau các quá trình phân huỷ lần 1, 2, 3, ..., n

5.2.1.4. Vai trò của loài thuỷ sinh vật trong quá trình tự làm sạch

Sự phân huỷ chất bẩn có ý nghĩa lớn nhất trong quá trình tự làm sạch của nguồn nước đó là sự chuyển hoá sinh hoá chất bẩn quá trình này thực hiện nhờ các loại thuỷ sinh vật, chủ yếu là vi khuẩn, có trong nguồn nước.

Vi khuẩn và nấm phân huỷ chất hữu cơ để giải phóng CO_2, H_2O và một số muối khoáng. Trong quá trình này chúng sử dụng một lượng ôxi rất lớn nên gây ra hiện tượng thiếu hụt ôxi ngay sau khi xả nước thải vào sông hồ. Quá trình này diễn ra càng mạnh thì hiệu quả tự làm sạch của nguồn nước càng cao.

Một số thực vật phù du cũng thực hiện khoáng hoá các chất hữu cơ như: rong, tảo. Trong quá trình quang hợp chúng thu nhận CO_2 và muối khoáng từ quá trình hô hấp hiếu khí và giải phóng O_2 cho vi khuẩn. Các quá trình này có quan hệ tương hỗ với nhau. Tuy nhiên nếu thực vật phù du phát triển quá mạnh thì lại làm nguồn nước nhiễm bẩn trở lại. Động vật phù du ăn thực vật và vi khuẩn, đồng thời cũng tham gia quá trình phân huỷ các chất hữu cơ, tách các chất lơ lửng và làm cho nước trong. Chúng làm giảm hàm lượng O_2 trong nước do hô hấp cũng như do chúng ăn thực vật phù du. Chúng có tác dụng làm xáo trộn nước và hấp thụ các vi sinh vật gây bệnh làm cho nước sạch.

5.3. PHÂN LOẠI NGUỒN NƯỚC THEO MỨC ĐỘ NHIỄM BẨN

Để đánh giá tác động lâu dài và tổng hợp của nước thải đối với nguồn nước người ta dùng phương pháp sinh thái học dựa trên hệ thống phân vùng nhiễm bẩn nước mặt của R.Kolvits và M.Marson. Nội dung của phương pháp là đánh giá tổng hợp chất lượng nguồn nước do tác động lâu dài của nước thải hoặc các hoạt động khác của con người gây nên theo tất cả các chỉ tiêu lý học, hoá học và sinh học trong nước và bùn cặn đáy. Do ảnh hưởng lâu dài của nước thải, các yếu tố sinh thái học thay đổi lâu xuất hiện các nhóm thuỷ sinh vật mới, thích nghi với điều kiện môi trường. Đấy chính là các loại thuỷ sinh vật chỉ thị cho sự nhiễm bẩn nguồn nước. Dựa vào sự xuất hiện cũng như số lượng các nhóm thuỷ sinh vật chỉ thị có thể đánh giá được trạng thái chất lượng nguồn nước.

Theo R.Kolvits và M.Marson độ nhiễm bẩn của nguồn nước có thể chia làm 4 vùng:

- Vùng Polixaprobe (P): Trong vùng này chứa nhiều chất hữu cơ không bền vững, nhiều sản phẩm phân huỷ yếm khí của chúng (H_2S, CH_4...). Ôxi xâm nhập vào nguồn nước qua con đường làm thoáng bề mặt. Tại đây không có quá trình quang hợp. Tổng số vi khuẩn từ hàng trăm nghìn đến hàng triệu trong 1 ml nước, cặn đáy có màu đen của FeS. Trong vùng này xuất hiện các loại vi sinh vật dị dưỡng phân huỷ chất hữu cơ như vi khuẩn hình sợi Sphaerotilus, vi khuẩn lưu huỳnh Beggiatoa, Thiothris...và các loại thảo trùng.

- Vùng Alpha.mesoxaprobe (α - m): Vùng này bắt đầu quá trình phân huỷ yếm khí chất bẩn hữu cơ với việc tạo thành Amoniac. Trong nước chứa nhiều CO_2 tự do. Hàm lượng ôxi hoà tan thấp, không có H_2S và CH_4, lượng chất bẩn tính theo BOD còn cao ($BOD_5 = 5,5 \div 14$ mg/l). Số lượng vi khuẩn phân huỷ chất hữu cơ khoảng 100 ngàn/ml. sắt ở cặn đáy tồn tại dưới dạng ôxi hoá (Fe^{2+} và Fe^{3+}) bùn màu xám. Trong nước tồn tại nhiều loại thuỷ sinh vật thích nghi với điều kiện giàu CO_2 và thiếu O_2. Một số loài vi khuẩn và thảo trùng phát triển mạnh điển hình các loại nấm Leptomitus Lacteus, ấu trùng Brachionus...

- Vùng Beta.mesoxaprobe (β - m): Vùng này không còn chất hữu cơ, bởi vì đã được khoáng hoá hoàn toàn. Số lượng vi khuẩn phân huỷ chất bẩn khoảng nghìn trong 1 ml nước và tăng nhanh khi thời kỳ thuỷ sinh vật bị chết. Hàm lượng O_2 hoà tan và CO_2 tự do dao động theo thời gian trong ngày đêm: ban ngày O_2 ở mức độ bão hoà còn CO_2 không có, nhưng ban đêm lại thiếu hụt O_2. Ở vùng này có nhiều động thực vật khác nhau, các loại thực vật phù du phát triển mạnh gây nên hiện tượng phú dưỡng đó là các loại tảo xanh, khuê tảo.... Trong bùn xuất hiện giun, bọ, nhuyễn thể, ấu trùng muỗi...

- Vùng Oligoxaprobe (O): Đó là vùng nước sạch, chất lượng nước được phục hồi sau quá trình tự làm sạch. Trong nước hàm lượng chất hữu cơ rất nhỏ và hàm lượng sản phẩm khoáng hoá cũng ít. Hàm lượng O_2 và CO_2 ổn định trong cả ngày và đêm. Không có hiện tượng phú dưỡng. Trong bùn đáy ít gặp vi sinh vật tự dưỡng hoặc động vật đáy. Nguồn nước sạch được đặc trưng bởi một số loại hồng tảo: Thorea, Batrachospermum và bọ nước.

Hiện nay để phân loại nguồn nước còn dựa theo độ bẩn và theo độ sâu nguồn nước được phân ra làm sáu nhóm:

- Nguồn nước rất sạch: Hoàn toàn không thấy dấu vết tác động của con người. Ở đó độ bão hoà ôxi tới 95%, $BOD_5 < 1$ mg/l, chất lơ lửng là 3 mg/l. Nguồn nước này được dùng cho tất cả các đối tượng cấp nước.

- Nguồn nước sạch: Về các chỉ tiêu lý học, hoá học không khác lắm so với nguồn nước rất sạch nhưng đã thấy dấu vết hoạt động của con người như lượng vi khuẩn hoại sinh tăng lên. Nguồn này cũng dùng cho tất cả các loại cấp nước, chỉ cần khử trùng là đảm bảo.

- Nguồn nước hơi bẩn: Hàm lượng chất hữu cơ tăng lên, có Cl^- và NH_4^+. Đây là dấu hiệu nguồn nước bị nhiễm bẩn bởi nước mưa trên mặt đất, nước thải sinh hoạt chảy vào. Nước hơi bẩn phải xử lý thích đáng mới dùng để cấp cho nhu cầu sinh hoạt.

- Nguồn nước bẩn vừa: Là những nguồn nước đã bị thay đổi tính chất tự nhiên do có nước thải chảy vào. Nước này không dùng để cấp cho nhu cầu sinh hoạt, cũng không dùng vào mục đích thể thao, văn hoá và nuôi cá. Phạm vi sử dụng nguồn nước rất hạn chế chỉ dùng trong tưới tiêu, giao thông thuỷ.

- Nguồn nước bẩn và rất bẩn: Là những nguồn nước hoàn toàn mất các tính tự nhiên. Mùa hè bốc các mùi khó chịu. Trong nước chứa nhiều CO_2, các hợp chất sunfua.Vì vậy nguồn nước này chỉ dùng trong giao thông thuỷ, sử dụng trong việc tưới ruộng cũng bị hạn chế vì nhiều loại cây trồng không thích hợp.

Để đánh giá sự nhiễm bẩn và chất lượng nguồn nước, cần phải sử dụng các số liệu trung bình, thu thập trong thời kỳ nguồn nước ở trạng thái ô nhiễm tới hạn.

Chương 6

QUÁ TRÌNH VI SINH VẬT TRONG CÁC CÔNG TRÌNH CẤP NƯỚC

6.1. QUÁ TRÌNH VI SINH VẬT TRONG CÁC CÔNG TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC CẤP

6.1.1. Đặt vấn đề

Để cung cấp nước cho sinh hoạt và sản xuất phải xử lý nước thiên nhiên. Những quá trình vi sinh vật khi xử lý nước thiên nhiên không phức tạp như khi xử lý nước thải bởi vì các chất hữu cơ trong nước thiên nhiên ít hơn nhiều về số chất cũng như về lượng từng chất. Đối với nước thiên nhiên nước ngầm chứa ít chất bẩn về vi sinh vật hơn so với nước thải còn nước mặt chứa các chất bẩn như: chất lơ lửng, chất gây độ màu, chất vô cơ, chất hữu cơ và các vi sinh vật trong đó có cả các vi sinh vật gây bệnh. Những chất bẩn đó cần phải loại bỏ trước khi đưa tới nơi tiêu dùng. Quá trình xử lý nước thiên nhiên, vi sinh vật tham gia chủ yếu vào các quá trình lắng lọc.

6.1.2. Lắng nước

Trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên, lắng nước là một khâu xử lý quan trọng. Khi lắng, những chất cặn bẩn nặng trong nước sẽ lắng xuống, vi khuẩn hấp phụ và dính bám vào các hạt cặn bẩn đó cùng lắng theo. Kết quả là nồng độ các chất cặn bẩn, vi khuẩn giảm một cách đáng kể và độ màu cũng giảm.

Lắng nước có thể thực hiện trong các hồ lớn - hồ sơ lắng. Thời gian nước lưu lại trong hồ từ 5 - 7 ngày. Lượng vi khuẩn đường ruột có thể giảm tới 90%. Khi sơ lắng trong mấy ngày đầu sẽ diễn ra quá trình tự làm sạch. Nếu thời gian sơ lắng kéo dài thì diễn ra quá trình ngược lại, chất lượng sẽ bị giảm do rong tảo xuất hiện và phát triển, khi chúng chết sẽ làm nồng độ chất hữu cơ tăng lên, vi sinh vật thối rữa xuất hiện, nước có mùi vị khó chịu, giảm lượng ôxi hoà tan, thế ôxi hoá bị giảm sẽ gây ra việc xử lý sẽ phức tạp thêm.

Ngoài ra trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên còn sử dụng các loại bể lắng khác nhau như: Bể lắng đứng, bể lắng ngang, bể lắng li tâm - sử dụng bể nào phụ thuộc vào các yêu cầu về kinh tế - kĩ thuật.

Ở các hồ lắng, bể lắng khi cặn bẩn lắng xuống ở đây còn diễn ra quá trình phân giải các chất hữu cơ trong điều kiện yếm khí.

6.1.3. Lọc nước

Quá trình lọc nước là khâu xử lý tiếp theo của quá trình lắng nước. Khi cho nước đi qua lớp vật liệu lọc, cặn bẩn, vi sinh vật trong nước bị giữ lại ở các khe rỗng và trên bề mặt các hạt vật liệu lọc do lực hút phân tử. Lọc nước được thực hiện ở các bể lọc.

Trong các bể lọc thì bể lọc chậm là công trình liên quan nhiều nhất tới vi sinh vật. Bể lọc chậm là công trình xử lý muốn tái tạo các quá trình sinh hoá tự nhiên giống như khi cho nước thải lọc qua đất. Lớp vật liệu lọc của bể lọc chậm là cát thạch anh hạt nhỏ có kích thước 0,05 - 0,7 mm. Khi lọc ở đó giữ lại các hạt chất bẩn, hình thành những quần lạc sinh vật và diễn ra các quá trình sinh học và làm sạch nước. Những quần lạc sinh vật bao gồm những vi sinh vật khoáng hoá và một lượng nhỏ động thực vật phù du tạo nên màng sinh vật có độ dày nhất định, chủ yếu là vi sinh vật hiếu khí. Hiệu quả làm sạch của bể lọc chậm rất cao loại trừ tới 99% vi khuẩn và có thể hấp phụ các chất phóng xạ có trong nước với hiệu suất rất tốt. Ngoài ra quần lạc sinh vật ở bể lọc là tác nhân.

Bể lọc nhanh diễn ra chủ yếu là quá trình lý học, hoá học, và hoá lý. Còn quá trình sinh hoá hầu như ít xảy ra.

6.1.4. Khử trùng nước

Khử trùng nước là giai đoạn kết thúc của công nghệ sử lý nước thiên nhiên. Để đảm bảo hiệu quả khử trùng được cao, cần phải khử các chất bẩn hữu cơ, vô cơ trong nước. Vì vậy việc khử trùng được tiến hành sau khi nước đã được lọc trước khi vào bể chứa.

Các phương pháp khử trùng ở các dạng cục bộ hay tập trung. Dạng cục bộ như: đun sôi, dùng thuốc tím ($KMnO_4$) viên sát trùng cloramin). Dạng tập trung như: dùng clo, ôzôn, tia tử ngoại... các phương pháp này đã được giới thiệu ở phần hoá nước.

6.2. CÁC HIỆN TƯỢNG DO SINH VẬT PHÁT TRIỂN TRONG HỆ THỐNG CẤP NƯỚC

6.2.1. Những hiện tượng sinh vật và vi sinh vật

Các quá trình sinh hoá diễn ra trong nguồn nước và hệ thống cấp nước đều ảnh hưởng không tốt đến chất lượng nước cấp. Các quá trình sinh hoá này đến do các sinh vật gây ra.

Các sinh vật từ ngoài đi vào đường ống dẫn nước và các công trình của hệ thống cấp nước. Nhưng môi trường ở đây không thích nghi với sự sống, hoạt động bình thường của chúng được gọi là sinh vật ngoại lai. Loại này chủ yếu tạo ra hiện tượng bất lợi đối với bể lọc.

Các sinh vật cũng từ ngoài đi vào cùng với dòng nước vào đường ống và hệ thống cấp nước nhưng môi trường ở đây phù hợp và thích nghi với sự sống của chúng nên các sinh vật này sinh sản và phát triển được - các sinh vật này được gọi là sinh vật nguyên địa. Loại này gây ra sự bất lợi đối với toàn hệ thống cấp nước.

6.2.1.1. Những hiện tượng do sinh vật ngoại lai

Những sinh vật ngoại lai bao gồm: vi khuẩn dạng chỉ, nấm tảo, các động vật phù du. Trong số vi khuẩn dạng chỉ cần chú ý là Sphacrotilus nấm, còn trong các loại nấm tảo chú ý tới Leptomitus lacteus.

Nấm Leptomitus lasteus sống quanh năm ở sông hồ nhưng phát triển mạnh mẽ về mùa đông. Leptomitus lasteus phát triển là do trong môi trường có các chất hữu cơ. Sự phát triển của nấm Leptomitus lasteus thành từng khối nhầy cùng với vi khuẩn Sphaerotilusnatans trong vài giờ có thể làm vít hoàn toàn lưới chắn của công trình thu. Ở bể lọc chúng tạo một màng chắc không cho nước đi qua và làm tắc bể lọc.

Tảo cũng gây nhiều hiện tượng bất lợi đối với các công trình của hệ thống cấp nước gồm: khuê tảo, toả lục, tảo xanh lam. Trong đó khuê tảo là loại bất lợi nhất. Khuê tảo phát triển mạnh là do trong nước có chứa sắt. Khuê tảo có cấu tạo bộ khung là Silic cứng. Chúng tạo nên các màng chắc trên mặt vật liệu lọc làm giảm năng suất bể.

6.2.1.2. Những hiện tượng do sinh vật nguyên địa

Những sinh vật nguyên địa bao gồm: vi khuẩn, nấm, nhuyễn thể, các động vật bậc thấp... Tảo không thuộc sinh vật nguyên địa vì tảo cần có ánh sáng chúng mới hoạt động và phát triển được.

Sinh vật nguyên địa phát triển tốt trong đường ống, kênh dẫn nước, chúng bám chắc vào thành ống, thành kênh ở những chỗ không nhìn thấy và không bị dòng chảy cuốn đi, vì vậy chống các loại sinh vật nguyên địa khó hơn chống các loại sinh vật ngoại lai. Tác hại của chúng gây ra cũng lớn hơn.

Gây ra những hiện tượng bất lợi đầu tiên phải kể đến là vi khuẩn. Trong các đường ống cấp nước vi khuẩn sắt phát triển rất nhiều. Vi khuẩn sắt gồm các loại Laptothnix và Creno thinix đó là những loại trực khuẩn nối với nhau thành sợi chỉ dài và bọc ngoài bởi lớp giáp mạc dày. Ngoài ra khi trong nước có chứa H_2S, ở các máng hở sẽ phát triển loại vi khuẩn dạng chỉ Beggiataceae, chúng nhận năng lượng trong quá trình ôxi hoá các hợp chất chứa lưu huỳnh. Khi đủ lượng H_2S chúng ôxi hoá chất này và giữ lưu huỳnh trong tế bào. Nếu không đủ H_2S chúng ôxi hoá lưu huỳnh thành sun phát. Trong trường hợp không đủ ôxi và không có H_2S chúng bị tiêu diệt. Hiện tượng này xảy ra ở các đoạn ống cạn hoặc ở những vùng nước tĩnh không có dòng chảy.

Trong nước cấp có chứa các hợp chất chứa sắt, những vi khuẩn sắt sẽ khử lưu huỳnh tạo thành sunfit sắt dạng bông màu đen. Trong quá trình này vi khuẩn sắt sử dụng ôxi của sunfat cho quá trình ôxi hoá để khử lưu huỳnh.

Nấm cũng phát triển trong các ống cấp nước khi lấy nước trực tiếp từ nguồn không qua xử lý. Trong hệ thống cấp nước sạch, nấm không phát triển được bởi vì nấm phát triển khi nồng độ chất hữu cơ hoà tan khá cao.

Động vật không xương sống bao gồm: giun, bọ, côn trùng chúng phát triển trong các bể chứa nước, ống dẫn nước nếu nước không được xử lý triệt để.

Nhuyễn thể cũng thường gặp trong các ống dẫn nước, chúng làm tắc ống dẫn nước, lưới chắn ở công trình thu, nếu chúng bị chết gây ra mùi vị khó chịu, chất lượng nước bị giảm

Các loại vi sinh vật nguyên địa còn thường phát triển ở các công trình xử lý nước như ở lớp vật liệu lọc của bể lọc, ở bể chứa nước sạch. Khi clo hoá các loại này không xuất hiện. Thành phần của các lớp sinh vật nguyên địa phát triển tuỳ thuộc vào chất lượng nước, vận tốc dòng chảy, vật liệu ống - công trình... chúng còn thay đổi theo mùa, theo chế độ vận hành.

6.2.2. Phương pháp chống hiện tượng phát triển sinh vật

Để chống sự phát triển và hoạt động sinh vật ngoại lai thường dùng phương pháp clo hoá hoặc keo tụ bằng phèn nhôm sơ bộ trước lắng, lọc nước. Các sinh vật ngoại lai sẽ bị chết và lắng xuống. Liều lượng clo hoặc phèn nhôm tuỳ thuộc vào số lượng tế bào tảo có trong nước.

Còn chống sinh vật nguyên địa thì khó hơn phụ thuộc vào từng loại sinh vật và điều kiện sống của chúng, do đó không có biện pháp chuẩn. Để chống hiện tượng phát triển sinh vật nguyên địa thường dùng biện pháp clo hoá, liều lượng và thời gian clo hoá tuỳ từng trường hợp và phải đảm bảo lượng clo dư ở các điểm phân phối nước là 0,5 - 1 mg/l. Ngoài ra người ta còn dùng phương pháp lọc điện, sóng siêu âm, tẩy rửa...

Chương 7

QUÁ TRÌNH VI SINH VẬT TRONG CÁC CÔNG TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI

7.1. QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học là sử dụng khả năng sống và hoạt động của vi sinh vật để ôxi hoá hoặc khử các hợp chất hữu cơ và nước thải sẽ được làm sạch.

Các chất bẩn hữu cơ ở các dạng hoà tan, keo, không hoà tan sẽ bị hấp phụ lên bề mặt tế bào vi khuẩn, sau đó chúng được chuyển hoá và phân huỷ. Quá trình này gồm các giai đoạn:

1- Khuếch tán, chuyển dịch và hấp phụ chất bẩn từ môi trường lên bề mặt tế bào vi khuẩn.

2- Ôxi hoá ngoại bào và vận chuyển các chất bẩn hấp phụ được qua màng tế bào vi khuẩn.

3- Chuyển hoá các chất hữu cơ thành năng lượng, tổng hợp sinh khối từ chất hữu cơ và các nguyên tố dinh dưỡng khác bên trong tế bào vi khuẩn.

Các chất bị ôxi hoá để tạo thành năng lượng đó là cacbon hiđrat và một số chất hữu cơ khác. Quá trình này được thực hiện trên bề mặt tế bào vi khuẩn nhờ men ngoại bào permeaza làm chất xúc tác. Một phần chất hữu cơ bẩn được vận chuyển qua màng tế bào vi khuẩn vào bên trong và tiếp tục ôxi hoá giải phóng năng lượng để tổng hợp thành tế bào chất, sinh khối vi sinh vật sẽ tăng lên.

Vi sinh vật ôxi hoá các chất hữu cơ bằng cách: hô hấp và lên men.

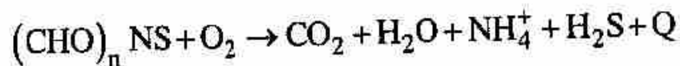
Trong quá trình hô hấp, các cơ chất được ôxi hoá bằng ôxi tự do (O_2) để sinh ra năng lượng và sản phẩm được tạo thành là CO_2 và H_2O. Đây là quá trình hô hấp hiếu khí diễn ra trong môi trường đủ ôxi tự do. Vi khuẩn thực hiện quá trình này là các loại vi khuẩn hiếu khí hoặc vi khuẩn tuỳ tiện. Khi môi trường không đủ ôxi tự do hoặc không có ôxi tự do, các loại vi khuẩn hiếu khí hoặc vi khuẩn tuỳ tiện sẽ tách ôxi trong liên kết nitrat, nitrit hoặc sunfat để ôxi hoá chất hữu cơ. Sản phẩm tạo ra từ quá trình này là các chất mang tính khử như H_2S, NO_2^- hoặc N_2.

Trong môi trường giàu chất hữu cơ và không có ôxi tự do, các cơ chất ở đây có thể ôxi hoá theo nguyên lý lên men. Vi khuẩn thực hiện quá trình này là các loại vi khuẩn kỵ khí. Một phần cơ chất được vi khuẩn dùng men tách điện tử, phần cơ chất khác tiếp nhận điện tử. Trong đó hình thành thế năng ôxi hoá - khử và quá trình ôxi hoá để giải phóng năng lượng và hình thành các sản phẩm mới là: CH_4, H_2S, axit hữu cơ.

7.2. XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC TRONG ĐIỀU KIỆN HIẾU KHÍ

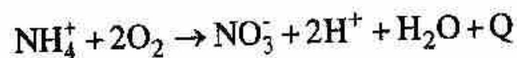
7.2.1. Cơ sở lý thuyết

Cơ sở của phương pháp sinh học để làm sạch nước thải trong điều kiện hiếu khí là sử dụng các vi sinh vật hiếu khí phân huỷ các chất hữu cơ trong nước thải có đầy đủ ôxi hoà tan ở nhiệt độ, pH... thích hợp. Quá trình này được biểu diễn bằng phương trình hoá học:

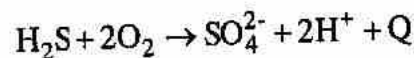


$$(CHO)_n NS + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_4^+ + H_2S + Q$$

Trong điều kiện hiếu khí NH_4^+, H_2S cũng bị phân huỷ nhờ quá trình nitrat hoá, sunfat hoá bởi vi sinh vật tự dưỡng



$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O + Q$$



$$H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + Q$$

Quá trình sống và hoạt động của vi sinh vật hiếu khí bao gồm:

- Quá trình dinh dưỡng: vi sinh vật sử dụng các chất hữu cơ, các nguyên tố khoáng để xây dựng tế bào mới tăng sinh khối và sinh sản
- Quá trình phân huỷ: vi sinh vật ôxi hoá các chất hữu cơ hoà tan hoặc ở dạng các hạt keo phân tán nhỏ để tạo thành H_2O ,CO_2 và một số chất khí khác.

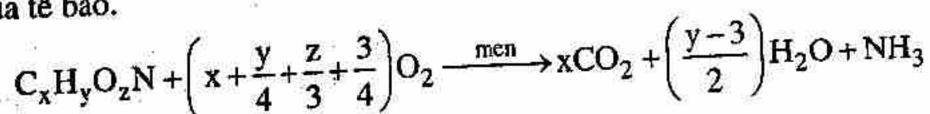
Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học trong điều kiện hiếu khí có các ưu nhược điểm sau:

- Hiệu quả xử lý cao và triệt để hơn, không gây ô nhiễm thứ cấp như các phương pháp hoá học, hoá lý.
- Song thể tích công trình lớn, mặt bằng xây dựng cũng lớn, chi phí đầu tư và quản lý đều lớn do phải cung cấp năng lượng sục khí.

7.2.2. Quá trình sinh học hiếu khí

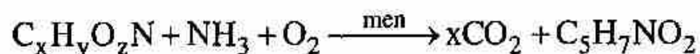
Khi xử lý hiếu khí các chất bẩn phức tạp như protein, tinh bột, chất béo... sẽ bị phân hủy bởi các men ngoại bào kết quả tạo ra các chất đơn giản như: các axit amin, các axit béo, các axit hữu cơ, đường đơn .... Các chất đơn giản này sẽ thấm qua màng tế bào vi sinh vật, bị phân huỷ tiếp tục và chuyển hoá thành các vật liệu xây dựng tế bào mới bởi quá trình hô hấp nội bào, sản phẩm cuối cùng là CO_2 và H_2O. Cơ chế của quá trình xử lý hiếu khí gồm 3 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Ôxy hoá toàn bộ chất hữu cơ có trong nước thải để đáp ứng nhu cầu năng lượng của tế bào.



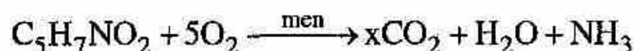
$$C_xH_yO_zN + \left(x + \frac{y}{4} + \frac{z}{3} + \frac{3}{4}\right) O_2 \xrightarrow{men} xCO_2 + \left(\frac{y-3}{2}\right) H_2O + NH_3$$

Giai đoạn 2: (Quá trình đồng hoá) - Tổng hợp để xây dựng tế bào:

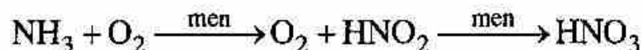


$$C_xH_yO_zN + NH_3 + O_2 \xrightarrow{men} xCO_2 + C_5H_7NO_2$$

Giai đoạn 3: (Quá trình dị hoá) - Hô hấp nội bào:



$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \xrightarrow{men} xCO_2 + H_2O + NH_3$$



$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{men} O_2 + HNO_2 \xrightarrow{men} HNO_3$$

7.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sinh học hiếu khí đó là:

- Nồng độ bùn hoạt tính hay là chỉ số bùn. Chỉ số bùn càng nhỏ thì nồng độ bùn cho vào công trình xử lý càng lớn hoặc ngược lại.

- Nồng độ ôxi cũng ảnh hưởng mạnh mẽ đến quá trình này khi tiến hành xử lý cần phải cung cấp đầy đủ lượng ôxi.

- Trong nước thải cũng cần có đủ các nguyên tố khoáng hoá: K, Na, Mg, Ca, Fe... những chất này thì thường có đủ trong nước thải. Ngoài ra còn phải có các nguyên tố dinh dưỡng N, P, C… tuỳ theo hàm lượng cơ chất trong nước thải mà có yêu cầu về nồng độ các chất dinh dưỡng cần thiết là khác nhau.

- Bùn hoạt tính có khả năng hấp phụ muối các kim loại nặng làm cho hoạt tính sinh học của bùn giảm khó lắng. Vì vậy nồng độ kim loại nặng trong nước thải phải ở giới hạn cho phép.

- Môi trường phản ứng ảnh hưởng rất lớn đến quá trình xử lý sinh học nước thải. Mỗi loại men khác nhau thích hợp với pH khác nhau. Giá trị pH thích hợp cho các vi sinh vật dao động trong khoảng pH = 6,5 ÷ 8,5.

- Ngoài ra mỗi loại men có nhiệt độ thích hợp riêng, phụ thuộc vào cơ chất, pH... nước thải có nhiệt độ thích nghi với đa số vi sinh vật là từ 25°C - 35°C.

- Quá trình xử lý hiếu khí còn phụ thuộc vào nộng độ muối vô cơ, hàm lượng chất lơ lửng, các loài vi sinh vật và cấu trúc của chất bẩn hữu cơ.

7.3. XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC TRONG ĐIỀU KIỆN KỴ KHÍ

7.3.1. Cơ sở lý thuyết

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học trong điều kiện kỵ khí là phương pháp sử dụng quá trình phân huỷ các chất hữu cơ nhờ vi sinh vật không cần sự có mặt của ôxi, sản phẩm cuối cùng là các chất khí: CH_4, CO_2, H_2... trong đó CH_4 chiếm tỉ lệ lớn. Vì vậy quá trình này còn gọi là quá trình lên men mêtan. Các vi sinh vật kỵ khí sử dụng một phần chất hữu cơ trong nước thải để xây dựng tế bào tăng sinh khối, lượng này

chiếm tỉ lệ nhỏ so với tổng số các chất hữu cơ. Do đó lượng bùn hoạt tính hình thành trong quá trình phân huỷ ở điều kiện kỵ khí là rất thấp.

Quá trình phân huỷ chất sản hữu cơ được biểu diễn bằng phương trình hoá học:



$$(CHO)_n NS \rightarrow CO_2 + CH_4 + NH_4^+ + H_2S + H_2$$

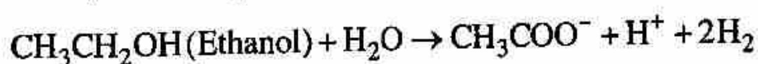
7.3.2. Quá trình sinh học kỵ khí

Quá trình chuyển hoá chất hữu cơ nhờ vi sinh vật kỵ khí xảy ra theo bốn giai đoạn:

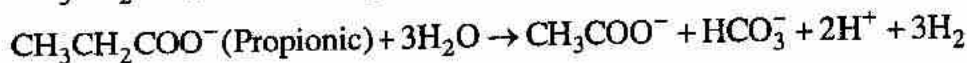
- *Giai đoạn thuỷ phân*: Ở giai đoạn này các chất hữu cơ phức tạp được thuỷ phân thành những chất đơn giản với sự tham gia các men (enzym) của vi sinh vật, đó là các chất: monosacrit, axit amin để tạo nguồn thức ăn và năng lượng cho vi sinh vật hoạt động.

- *Giai đoạn axit hoá:* Những chất được tạo ra trong giai đoạn thuỷ phân vẫn quá lớn, để được vi sinh vật hấp thụ nên cần được phân giải tiếp. Giai đoạn này bắt đầu bằng sự vận chuyển chất nền qua màng ngoài tế bào, qua thành và đến màng trong sau đó đến tế bào chất với sự tham gia của các protein vận chuyển. Các đường đơn, axit amin, axit béo mạch dài tạo thành các axit hữu cơ. Giai đoạn này là giai đoạn tạo axit hay còn gọi là giai đoạn lên men axit.

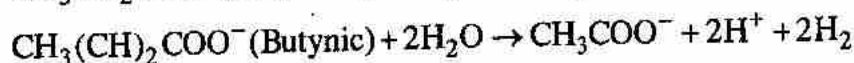
- *Giai đoạn axetat hoá:* Các vi khuẩn tạo mêtan vẫn không thể sử dụng các sản phẩm của quá trình axit hoá, các chất này cần được phân giải tiếp thành những chất đơn giản hơn đó là: CH_3COOH, H_2, CO_2.



$$CH_3CH_2OH\,(Ethanol) + H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$$



$$CH_3CH_2COO^-\,(Propionic) + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + 2H^+ + 3H_2$$

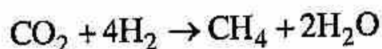


$$CH_3(CH)_2COO^-\,(Butynic) + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 2H^+ + 2H_2$$

Giai đoạn axetat hoá tạo thành nhiều H_2, mức độ phân giải các chất phụ thuộc vào áp suất riêng phần của H_2 trong công trình xử lý. Khí hiđrô, vi sinh vật mêtan ở giai đoạn sau sử dụng như là chất nền cùng với khí cacbonic.

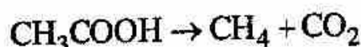
- *Giai đoạn tạo mêtan*: Giai đoạn này những vi sinh vật mêtan đóng vai trò chủ yếu, đây là giai đoạn cuối của quá trình sinh học kỵ khí sản phẩm được tạo ra là khí mêtan giai đoạn này là giai đoạn tạo khí hay còn gọi là giai đoạn lên men kiềm. Những vi sinh vật này gồm các nhóm:

Nhóm 1: Loại vi sinh vật Hidrogenotrophe methanogen sử dụng H_2 và CO_2. Lượng mêtan tạo ra khoảng 30%.



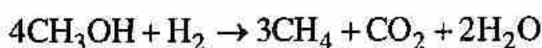
$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Nhóm 2: Loại vi sinh vật Acetotrophe methanogen chuyển hoá axit axetic thành CH_4 và CO_2. Khoảng 70% lượng mêtan được tạo ra:



$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$$

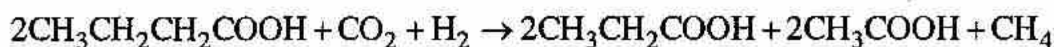
Nhóm 3: Loại vi sinh vật Methylotrophe methangen phân giải các chất chứa nhóm metyl. Một lượng CH_4 không đáng kể được tạo thành:



$$4CH_3OH + H_2 \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$$

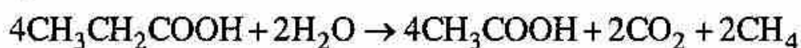
Nhóm 4: Một số loại vi sinh vật khác có khả năng sử dụng các axit hữu cơ

Axit butynic:



$$2CH_3CH_2CH_2COOH + CO_2 + H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + CH_4$$

hoặc axit propionic:



$$4CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 4CH_3COOH + 2CO_2 + 2CH_4$$

Giai đoạn lên men mêtan xảy ra chậm, năng lượng giải phóng ra nhỏ.

7.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng

- Thời gian lưu bùn là thông số quan trọng, dùng để thiết kế công trình làm sạch. Thời gian lưu bùn được chọn từ 12 - 15 ngày. Nếu thời gian lưu bùn không đảm bảo (nhỏ hơn 10 ngày) sinh khối hoạt tính của vi sinh vật rất nhỏ, sẽ rất ít chất hữu cơ dễ bị ôxi hoá chứa trong cặn đi ra khỏi công trình kỵ khí hay nói cách khác vi sinh vật lên men mêtan được tạo thành bị giảm đi sẽ nhỏ hơn vi sinh vật cần loại bỏ.

- Thời gian lưu nước cũng cần phải đảm bảo, nếu thời gian lưu nước ngắn, áp suất riêng phần của H_2 tăng lên gây ức chế vi sinh vật mêtan, ảnh hưởng đến chất lượng đến khí sinh học - lượng mêtan giảm đi.

- Vận tốc các phản ứng sinh hoá sẽ tăng khi tăng nhiệt độ lên men. Từng nhóm vi sinh vật kỵ khí khác nhau thích hợp với mỗi vùng nhiệt độ khác nhau. Có hai chế độ lên men là lên men ấm $t^o = 30 - 35°C$ và lên men nóng $t^o = 50 - 55°C$. Khi lên men nóng, vận tốc phân huỷ chất hữu cơ tăng lên thời gian lên men được rút ngắn, tải trọng cặn bùn cho vào hàng ngày cũng tăng lên, khả năng diệt các vi khuẩn gây bệnh tốt hơn.

- Trong quá trình xử lý ở điều kiện kỵ khí các giai đoạn phân huỷ có ảnh hưởng trực tiếp qua lại lẫn nhau, làm thay đổi vận tốc quá trình phân huỷ chung. Đối với nước thải mới nạp vào công trình có pH thấp nhóm vi sinh vật axit hoá thích nghi hơn nhóm vi sinh vật mêtan hoá và làm chậm quá trình trao đổi chất của vi sinh vật. Tuy nhiên để đảm bảo hệ sinh học tiến tới sự cân bằng, nhóm vi sinh vật mêtan hoá sử dụng axit hữu cơ để tạo mêtan, cacbonnic. Trong quá trình các axit amin bị phân huỷ giải phóng amôn và trung hoà các axit còn lại, như vậy pH lại tăng lên tạo điều kiện thuận lợi cho vi khuẩn phát triển. Khoảng pH tối ưu đối với quá trình là pH = 6,5 - 8,5.

- Các chất dinh dưỡng cũng rất cần thiết cho quá trình sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật trong quá trình xử lý nước thải ở điều kiện kỵ khí, đó là các chất nitơ, photpho và cacbon. Tỷ lệ thích hợp qua nghiên cứu và quản lý lấy như sau:

C : N = 20:1 - 30:1 và N : P = 7 : 1. Bởi vì nếu hàm lượng N cao dẫn đến tích tụ amoni làm pH tăng lên ức chế vi sinh vật mêtan, ngược lại hàm lượng N thấp sẽ không đủ cho vi sinh vật mêtan tiêu thụ, lượng khí sinh học giảm.

- Một số kim loại với nồng độ vừa đủ có tác dụng kích thích sự trao đổi chất ở vi sinh vật mêtan thông qua sự ảnh hưởng lên hoạt tính lên men (enzym) của chúng đó là các nguyên tố vi lượng: Ba, Ca, Mg, Na, Fe,...

- Các chất có hại ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật kỵ khí đó là ôxi, các dẫn xuất của mêtan như: CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 và một số kim loại nặng như Cu, Zn, Ni, ... các chất có tính ôxi hoá mạnh như $KMnO_4$, O_3.

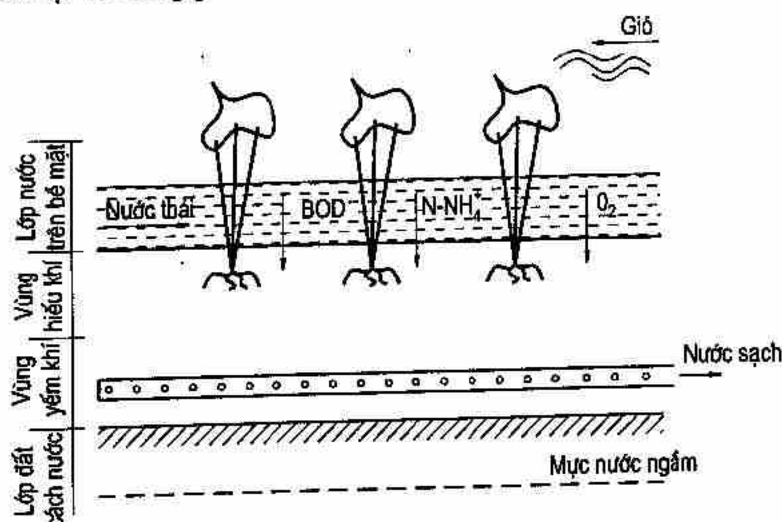
- Các công trình xử lý kỵ khí còn phải đảm bảo vận hành đúng quy trình như phải khuấy trộn đều và chất tải vào một cách đều đặn sao cho quần thể vi sinh vật đồng nhất về tổng khối lượng, tăng sự phân bố đồng đều và tăng điều kiện tiếp xúc giữa vi khuẩn, chất nền và chất dinh dưỡng.

7.4. CÁC CÔNG TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC TRONG ĐIỀU KIỆN HIẾU KHÍ

7.4.1. Hiếu khí tự nhiên

7.4.1.1. Cánh đồng tưới - cánh đồng lọc

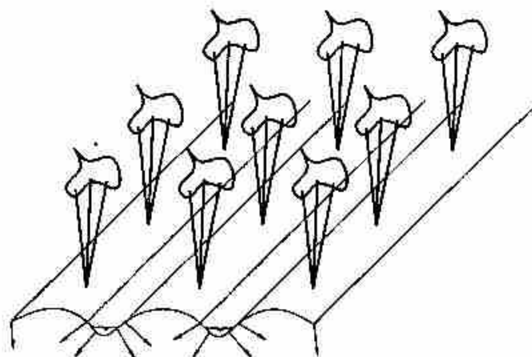
Nước thải sau khi lắng được xả ra cánh đồng ngập nước. Ở đây diễn ra quá trình ôxi hoá sinh hoá các chất hữu cơ trong điều kiện hiếu khí nhờ các loại sinh vật và vi sinh vật bao gồm vi khuẩn, nấm, tảo, các loại động vật hạ đẳng và các động vật không xương. Trong quá trình sống và hoạt động chúng sẽ thực hiện quá trình tự làm sạch đất sau khi xả nước thải vào, các loại vi sinh vật này có sẵn trong đất và từ nước thải đưa vào. Lượng vi sinh vật của nước thải đưa vào bằng 1% lượng vi khuẩn của đất. Sau một thời gian thì số vi sinh vật của nước thải bằng số vi sinh vật của đất. Hai nhóm vi sinh vật này đồng thời có quan hệ đối kháng và quan hệ cộng sinh. Sau một gian một số sẽ chết, số còn lại sẽ thích nghi, tồn tại và cùng phát triển.



Hình 7-1: Sơ đồ cánh đồng tưới

Cấu trúc của đất, thành phần tính chất nước thải, tiêu chuẩn tưới, điều kiện khí hậu ... là những yếu tố quyết định ảnh hưởng tới sự hình thành quần thể sinh vật, điều đó cũng có ý nghĩa là ảnh hưởng tới hiệu quả việc xử lý nước thải.

Quá trình ôxi hoá sinh hoá xảy ra chủ yếu là ở lớp đất trên cùng từ 0,2 - 0,5m. Trong lớp đất này sẽ hình thành màng sinh vật có rất nhiều vi sinh vật có khả năng hấp thụ và ôxi hoá các chất hữu cơ trong nước thải. Khi nước thấm qua đất, phần lớn vi sinh vật bị giữ lại ở các khe hở giữa các hạt đất, hạt đất càng nhỏ thì hấp phụ vi sinh vật càng mạnh. Vận tốc lọc nước qua màng sinh vật khoảng 1cm/giờ.



Hình 7-2: Sơ đồ tưới trên cánh đồng theo luống

Màng sinh vật này không hình thành ngay sau khi tưới nước thải, mà phải sau một đến hai tuần khi lớp đất trên cùng phát triển đủ các quần thể sinh vật. Lúc đầu vi sinh vật của nước thải vào đất chủ yếu là vi sinh vật loại sinh sử dụng chất hữu cơ.

Sau đó trong quá trình nitrat hoá, phát triển những vi sinh vật tự dưỡng sử dụng chất vô cơ - vi sinh vật nitrat hoá.

Để đảm bảo đủ lượng ôxi cho sự sống, hoạt động của các vi sinh vật thực hiện quá trình ôxi hoá sinh hoá các chất hữu cơ, cánh đồng lọc phải đảm bảo thoáng khí, không được ứ đọng bùn.

Các vi sinh vật tham gia quá trình sinh hoá ở cánh đồng tưới, cánh đồng lọc để làm sạch nước thải đó là:

- Nấm: Đa số chúng là loại hiếu khí, vì nấm không có khả năng quang hợp nên nguồn cacbon chủ yếu lấy từ các chất hữu cơ chứa cacbon: tinh bột, xenlulô, rượu, axit béo... còn nguồn nitơ là: muối amôn, nitrat, axit amin...

- Tảo: Chủ yếu là tảo xanh, tảo lục. Khi xử lý nước thải, vai trò của tảo trong đất là tạo ôxi, đây cũng là một nguồn bổ xung ôxi hoá các chất hữu cơ. Do đó sự phát triển của tảo trong đất là cần thiết, đặc biệt đối với đất kém thoáng khí.

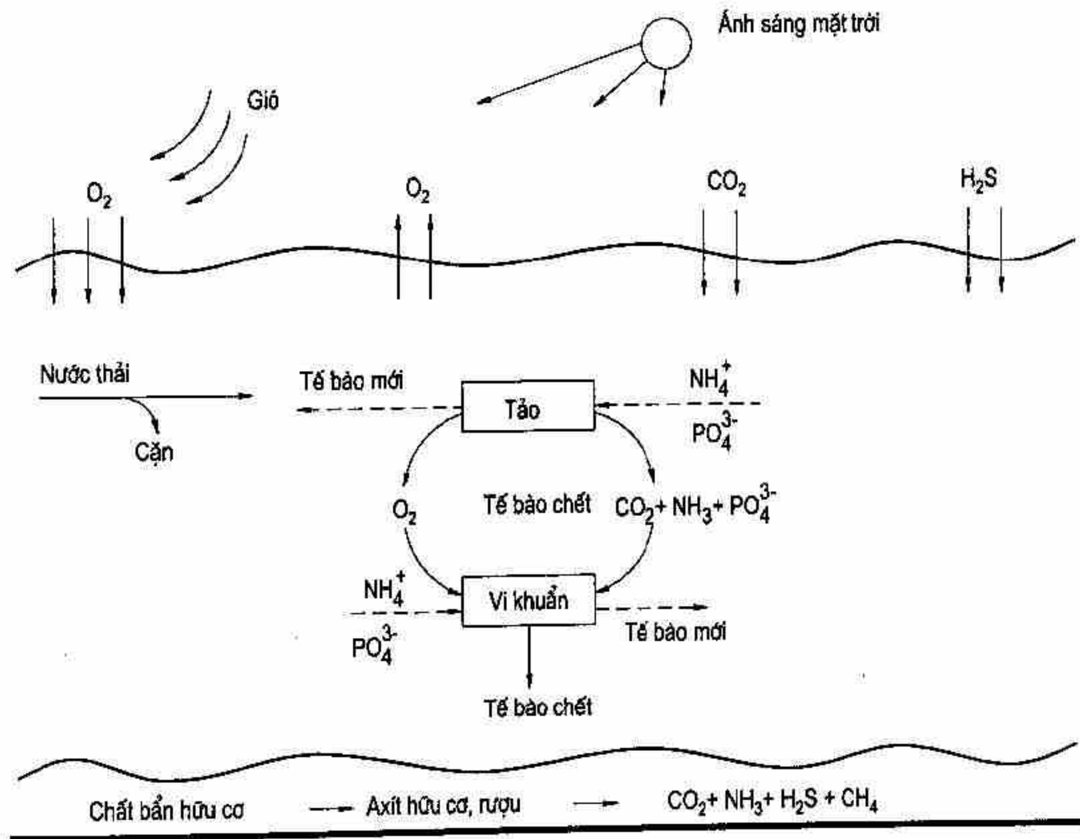
- Các loại động vật: gồm động vật hạ đẳng và động vật không xương. Loại động vật hạ đẳng bao gồm loại giả túc và có loại có tiên mao, chúng là loại hiếu khí hoạt động ở lớp trên cùng, vai trò của chúng là tiêu diệt vi khuẩn, đặc biệt là các tế bào vi khuẩn già tạo điều kiện cho vi khuẩn mới sinh sản có hoạt tính sinh học cao, quá trình ôxi hoá sinh hoá được tăng cường. Loại động vật không xương như giun, bọ vai trò của chúng là làm xốp đất.

Ngoài các vi sinh vật, động vật nêu trên, cần phải kể đến các loài thực vật. Thực vật sẽ hấp thụ các nguyên tố dinh dưỡng trong đất, cạnh tranh với vi khuẩn nitrat hoá vì chúng cùng sử dụng muối amôn. Rễ thực vật làm cho đất xốp và thoáng khí.

7.4.1.2. Hồ sinh học

Hồ sinh học có thể là các hồ tự nhiên hoặc nhân tạo có diện tích không lớn, ở đây sẽ diễn ra quá trình chuyển hoá các chất bẩn của nước thải xả vào. Quá trình này diễn ra với vai trò chủ yếu là các loại vi khuẩn và tảo, tương tự như quá trình tự làm sạch trong các sông hồ tự nhiên.

Cơ chế của quá trình xử lý nước thải trong hồ sinh học được thể hiện:



Hình 7-3: *Sơ đồ quá trình xử lý nước thải trong hồ sinh học*

Nước thải vào hồ với vận tốc dòng chảy nhỏ, các loại cặn lắng được lắng xuống đáy, các chất bẩn hữu cơ còn lại trong nước sẽ được vi khuẩn hấp phụ và ôxi hoá sản phẩm tạo thành là sinh khối của nó, các muối nitrat, nitrit, cacbonic.... Khí cacbonic và các hợp chất chứa nitơ, chứa photpho được tảo sử dụng trong quá trình quang hợp, trong giai đoạn này ôxi được giải phóng sẽ cung cấp cho quá trình ôxi hoá các chất hữu cơ của vi khuẩn. Tuy nhiên trong trường hợp nước thải có nồng độ chất hữu cơ cao, tảo có thể chuyển hình thức tự dưỡng sang dị dưỡng tham gia vào quá trình ôxi hoá chất hữu cơ, nấm, xạ khuẩn có trong nước thải cũng thực hiện với vai trò tương tự .

Ngoài các hợp chất hữu cơ ra, còn các hợp chất chứa nitơ, photpho, cacbon... trong hồ sinh học cũng được chuyển hoá theo các chu trình riêng với sự tham gia của các vi khuẩn, tảo, và các loại thực vật bậc cao khác.

Yếu tố chính để đảm bảo quá trình chuyển hoá chất hữu cơ trong hồ sinh học là ôxi và nhiệt độ. Hàm lượng ôxi trong hồ phụ thuộc vào chiều sâu của hồ, điều kiện khí hậu, thời tiết, chế độ dòng chảy. Ở tầng nước bề mặt do có ôxi khuếch tán từ không khí, ôxi có từ quang hợp nên ở đây quá trình ôxi hoá chất hữu cơ diễn ra mạnh. Ở tầng nước sâu hàm lượng ôxi hoà tan giảm, tạo ra điều kiện thiếu khí hoặc yếm khí, vi khuẩn phải sử dụng ôxi liên kết từ NO_2^-, NO_3^- hoặc SO_4^{2-} để ôxi hoá chất hữu cơ. Trong lớp cặn đáy hồ, các chất hữu cơ thường phân huỷ bằng cách lên men, sản phẩm tạo ra là các loại khí CH_4, H_2S và một số loại khí khác.

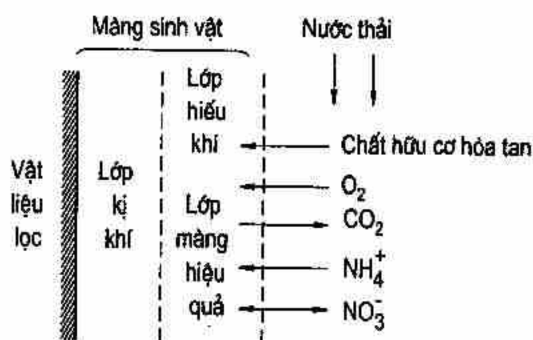
Như vậy, ở hồ sinh học có thể tồn tại, phát triển các loại vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn tuỳ tiện và vi khuẩn kỵ khí tại các tầng nước khác nhau. Trong đó hiệu quả phân huỷ các chất hữu cơ ở vùng hiếu khí là cao nhất. Hiệu quả xử lý nước thải trong hồ có thể tăng lên bằng cách cung cấp ôxi cưỡng bức, nuôi trồng các thực vật: bèo, sen, rau muống, tảo hoặc kết hợp nuôi cá.

7.4.2. Hiếu khí nhân tạo

7.4.2.1. Các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp lọc dính bám

a) Cơ chế xử lý

Khi nước thải tưới qua lớp vật được lọc bằng các chất rắn, xốp các vi khuẩn sẽ được hấp thụ, sinh sống, phát triển và dính bám trên bề mặt đó. Vi sinh vật dính bám vào vật rắn nhờ chất gelatin do chúng tiết ra và chúng có thể di chuyển trong lớp chất nhầy này. Ban đầu vi sinh vật tập trung ở một khu vực, sau đó chúng phát triển và phủ kín bền mặt hạt vật liệu lọc. Các chất dinh dưỡng như muối khoáng, hợp chất hữu cơ, ôxi có trong nước thải khuếch tán qua màng sinh vật và vào tận lớp xenlulo đã tích luỹ phía trong cùng.



Hình 7-4: Cơ chế xử lý nước thải bằng phương pháp lọc dính bám

Sau một thời gian, màng sinh vật được hình thành, quá trình diễn ra rất phức tạp. Ban đầu ôxi và thức ăn được vận chuyển tới bề mặt lớp màng, lúc này bề dày lớp màng còn mỏng ôxi, thức ăn có khả năng đi sâu vào trong tế bào. Theo thời gian bề dầu lớp màng tăng lên và chia thành hai lớp: lớp ngoài cùng là lớp hiếu khí, lớp trong là lớp kỵ khí. Khi độ dày lớp màng tăng lên, các chất khí tích tụ phía trong cùng tăng lên, màng bị

tách khỏi vật liệu lọc cuốn theo dòng nước, hàm lượng cặn trong nước tăng lên. Sự hình thành các lớp màng sinh vật lại tiếp diễn.

b) Các công trình

Các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học trong điều kiện hiếu khí nhân tạo theo cơ chế lọc - dính bám được chia làm hai loại: loại có vật liệu lọc tiếp xúc không ngập trong nước và loại có vật liệu lọc tiếp xúc ngập trong nước.

Loại bể lọc có vật liệu lọc tiếp xúc không ngập nước gồm có:

- Bể lọc sinh học nhỏ giọt có lớp vật liệu lọc là đá cục, than cục, cuội sỏi có kích thước 25 - 30mm, chiều cao lớp vật liệu lọc từ 1,5 - 2,0m, bể được cấp khí tự nhiên và tải trọng tưới nước thải (tải trọng thuỷ lực) không lớn 0,5 ÷ 1,0 m^3 nước thải/m^2 bề mặt bể. Bể lọc sinh học nhỏ giọt dùng để xử lý nước thải triệt để và áp dụng cho các trạm xử lý nước thải có công suất < 1000m^3 /ngày.

- Bể lọc sinh học cao tải có chiều cao công tác và tải trọng thuỷ lực lớn. Vật liệu lọc là gạch vỡ, đá cục, cuội sỏi có kích thức từ 40 - 80 mm, chiều cao lớp vật liệu lọc từ 2 - 4m. Tải trọng thuỷ lực từ 10 - 30 m^3 nước thải/m^2 bề mặt bể, không khí được cấp nhân tạo - quạt gió. Bể lọc sinh học cao tải hiệu quả làm sạch không cao bằng bể lọc sinh học nhỏ giọt, tuỳ theo yêu cầu về mức độ làm sạch mà bể lọc sinh học cao tải có thể xây dựng với sơ đồ công nghệ một bậc khi xử lý nước thải với mức độ làm sạch không hoàn toàn, sơ đồ công nghệ hai bậc khi sử lý nước thải với mức độ làm sạch đòi hỏi cao hơn. Bể lọc sinh học cao tải áp dụng cho các trạm xử lý nước thải có công xuất lớn > 1000m^3 /ngày.

Loại bể lọc có vật liệu lọc tiếp xúc ngập nước cũng hoạt động theo nguyên lý lọc dính bám có cấu tạo như loại bể lọc sinh học có vật liệu lọc tiếp xúc không ngập nước. Vật liệu lọc thường được bố trí thành khối và ngập trong nước đó là các tấm nhựa hoặc hạt Polystyrene vật liệu lọc nổi có đường kính hạt d = 3 - 5 mm, chiều dầy lớp vật liệu lọc H = 2m. Nước thải đưa vào phân phối đều theo diện tích đáy bể và đi lên tiếp xúc với lớp bùn lơ lửng ở dưới lớp lọc, một số chất thải được giữ lại ở đây, dòng nước tiếp tục tiếp xúc với lớp vật liệu lọc tạo màng sinh vật dính bám. Chất hữu cơ hoà tan trong nước thải được hấp thụ và phân huỷ kỵ khí.

7.4.2.2. Các công trình xử lý nước thải bằng phương pháp bùn hoạt tính

a) Cơ chế xử lý

Quá trình xử lý nước thải bằng bùn hoạt tính là quá trình xử lý sinh học hiếu khí, trong bùn hoạt tính vi sinh vật mới được tạo thành có nồng độ cao được trộn đều với nước thải.

Bùn hoạt tính là những quần thể sinh vật và vi sinh vật sống kết lại ở dạng bông với trung tâm là các chất nền rắn lơ lửng, bùn hoạt tính có màu nâu, dễ lắng. Những sinh vật sống trong bùn hoạt tính là: vi khuẩn, nấm, động vật nguyên sinh, động vật hạ đẳng, giun, dòi, bọ. Bùn hoạt tính được hình thành bằng cách làm thoáng sục khí vào nước thải với sự có mặt của vi sinh vật.

Trong nước thải các tế bào của loài Zooglea có khả năng sinh ra nhầy xung quanh, các bao nhầy gắn kết các vi khuẩn, các hạt cặn lơ lửng, các chất gây màu, gây mùi và được phát triển thành các bông cặn. Các hạt bông cặn này khi được khuấy đảo và thổi khí sẽ dần dần lớn lên do hấp phụ các thành phần ở trên, việc thổi khí được thực hiện cho tới khi vi khuẩn phân huỷ chất hữu cơ.

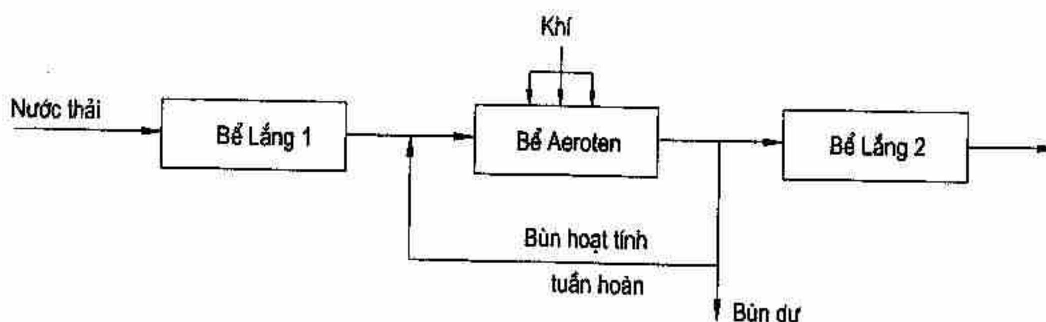
Trong công trình xử lý các chất bẩn trong nước thải sẽ hấp phụ lên bề mặt bùn hoạt tính, cường độ quá trình hấp phụ rất nhanh, trong thời gian đó nồng độ chất bẩn của nước thải giảm đi đáng kể.

Những chất hữu cơ dạng tan được chuyển vào bên trong tế bào vi khuẩn nhờ men Permeaza, các chất này được phân giải và tái tạo chất mới của tế bào. Những chất hữu cơ có kích thước lớn nhờ tác dụng của men ngoại bào phân chia thành những phần tử nhỏ hơn để xâm nhập vào tế bào.

Các chất lơ lửng không tan cũng hấp phụ lên bề mặt tế bào, bùn hoạt tính. Một phần chất này cùng với vi khuẩn là thức ăn cho Protozoa, giun ,bọ. Một phần khác chịu tác dụng của men vi khuẩn tạo thành chất tan và được vi khuẩn đồng hoá. Vì quá trình khoáng hoá các chất lơ lửng diễn ra chậm hơn so với các chất tan, cho nên trong thành phần bùn hoạt tính còn lại một lượng nhất định chất lơ lửng chưa kịp chuyển hoá, phân giải.

b) Các công trình

Công trình xử lý nước thải bằng phương pháp bùn hoạt tính điển hình nhất là bể Aeroten, có thể điều chỉnh nước ra với bất kỳ nồng độ chất bẩn hữu cơ nào từ nồng độ cao đến nồng độ thấp.



Hình 7-5: *Sơ đồ vị trí bể Aeroten*

Căn cứ vào nguyên lý làm việc, chế độ thuỷ động học dòng chảy, phương pháp làm thoáng hoặc theo sơ đồ công nghệ. Bể Aeroten có thể phân loại như sau: bể Aeroten trộn, bể Aeroten đẩy, bể Aeroten xử lý sinh học không hoàn toàn, bể Aeroten xử lý sinh học hoàn toàn, bể Aeroten một bậc, bể Aeroten hai bậc.

Quá trình sinh học trong Aeroten diễn ra qua ba giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Bùn hoạt tính hình thành và phát triển. Chất hữu cơ được hấp thụ vào bùn và bắt đầu ôxi hoá chất hữu cơ dễ ôxi hoá sinh học. Sinh khối bùn tăng lên, BOD của nước thải giảm, lượng ôxi tiêu thụ tăng dần vào cuối giai đoạn rất cao.

- Giai đoạn 2: Khi hầu hết các chất hữu cơ trong nước thải được hấp thụ và ôxi hoá. Sinh khối bùn tăng lên đến mức cao nhất. Vào cuối giai đoạn, hàm lượng BOD trong nước thải còn rất nhỏ, tốc độ tiêu thụ ôxi giảm mạnh. Trong giai đoạn này còn diễn ra quá trình nitrat hoá.

- Giai đoạn 3: Khi trong nước thải hầu như không còn BOD. Vi sinh vật bắt đầu ôxi hoá nội bào với cường độ tiêu thụ ôxi nhỏ và kéo dài. Sinh khối bùn giảm dần đến khi hầu hết các chất hữu cơ tích luỹ trong tế bào vi sinh vật đã được ôxi hoá. Quá trình làm việc của bể Aeroten kết thúc.

Bể Aeroten có mặt bằng hình chữ nhật, nước thải chảy vào bể được hoà trộn với bùn hoạt tính tuần hoàn. Để cung cấp ôxi cho vi sinh vật, bùn hoạt tính và để khuấy trộn đến nước - bùn, người ta sử dụng thiết bị khuấy trộn bằng không khí nén hoặc cơ khí. Thời gian nước lưu lại trong bể thường từ 2 -12 giờ.

Sau khi ra khỏi bể Aeroten, hỗn hợp nước - bùn được qua bể lắng lần hai. Tại đây bùn hoạt tính đông tụ lại và lắng xuống. Nước trong sạch, chứa ít chất hữu cơ được khử trùng và xả ra nguồn tiếp nhận: sông, hồ. Bùn hoạt tính lắng xuống, phần lớn được tuần hoàn trở lại bể Aeroten, phần còn lại gọi là bùn dư tiếp tục đưa đi xử lý.

Bùn hoạt tính lắng xuống ở bể lắng lần 2 còn chứa nhiều chất chưa được chuyển hoá, vì vậy trước khi tuần hoàn về bể Aeroten phải tái sinh. Biện pháp tái sinh bùn hoạt tính là làm thoáng - sục khí vào bùn.

7.5. CÁC CÔNG TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC TRONG ĐIỀU KIỆN KỴ KHÍ

7.5.1. Đặt vấn đề

Trong dây chuyền công nghệ xử lý nước thải, bể lắng lần 1 (xử lý cơ học) tạo ra nhiều cặn, bể lắng lần 2 sau bể lọc sinh học và bể Aeroten (xử lý sinh học) tạo ra màng sinh học hoặc bùn hoạt tính - gọi chung là bùn. Tất cả các loại cặn và bùn đều chứa nhiều chất hữu cơ sẽ được xử lý bằng cách cho lên men kỵ khí .

Để lên men kỵ khí cặn - bùn hoặc nước thải có nồng độ chất bẩn cao, trong dây chuyền công nghệ thường sử dụng các công trình: bể tự hoại, bể lắng 2 vỏ, bể mêtan. Quá trình sinh hoá diễn ra trong các bể này có sự liên quan đến cấu tạo bể, thành phần và tính chất cặn - bùn, các yếu tố môi trường

7.5.2. Các công trình

7.5.2.2. Bể mêtan

Bể mêtan được sử dụng để phân huỷ cặn - bùn của hệ thống xử lý nước thải, các vi sinh vật tham gia quá trình phân giải các chất trong bể mêtan cùng tồn tại, vì vậy giai đoạn tạo axit và tạo khí cùng diễn ra song song.

Bể mêtan là bể kín hoặc bể hở, vi sinh vật phân giải các chất chậm và lượng bùn ngày càng nhiều. Khi đó yêu cầu quá trình phải diễn ra nhanh để giảm dung tích bể. Vì vậy